



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO – UFRJ
CENTRO DE TECNOLOGIA
ESCOLA DE QUÍMICA

Síntese e Caracterização de Polianilina para Construção de Biossensor Eletroquímico

GLEICE SANTOS LIMA MAGALHÃES

DESENVOLVIMENTO DE BIOPROCESSO

Orientadoras

Eliana Mossé Alhadef – D. Sc.

Maria José O. C. Guimarães, D. Sc.

Novembro / 2010



Síntese e Caracterização de Polianilina para Construção de Biossensor Eletroquímico

Gleice Santos Lima Magalhães

DESENVOLVIMENTO DE BIOPROCESSO

Orientadoras

Eliana Mossé Alhadef – D. Sc.

Maria José O. C. Guimarães, D. Sc.

Novembro de 2010

Síntese e Caracterização de Polianilina para Construção de Biossensor Eletroquímico

Magalhães, Gleice S Lima

Monografia de Desenvolvimento de Bioprocessos submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Químico Industrial.

Aprovado por:

Rafaela da Conceição Nascimento
(EQ – UFRJ)

Ninoska Bojorge - D.Sc.
(TEQ – EE -UFF)

Maria Elizabeth Ferreira Garcia – D. Sc.
(COPPE – UFRJ)

Orientado por:

Eliana Mossé Alhadef – D. Sc.
(EQ – UFRJ)

Maria José O. C. Guimarães – D. Sc.
(EQ – UFRJ)

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Novembro de 2010

Magalhães, Gleice S Lima.

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLIANILINA PARA
CONSTRUÇÃO DE BIOSENSOR ELETROQUÍMICO** / Gleice Santos
Lima Magalhães /

Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2010.

(Monografia de Final de Curso) – Universidade Federal do Rio de
Novembro, Escola de Química, 2010.

Orientadoras: Eliana Mossé Alhadef e Maria José O. C. Guimarães

1. Polianilina. 2. Biossensor. 3. Voltametria Cíclica. 4. Monografia (Graduação –
UFRJ/EQ). 5. Eliana Mossé Alhadef 6. Maria José O. C. Guimarães. I. Síntese e
Caracterização de Polianilina para Construção de Biossensor Eletroquímico.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao meu marido William que esteve ao meu lado me apoiando e acreditando sempre no meu potencial. Em especial ao meu filho Guilherme que mesmo sem saber me deu motivação e alegria suficiente para me fazer seguir em frente. Obrigada pelo amor, estímulo, apoio e dedicação dada ao longo da minha trajetória.

PLANO MELHOR

É só esperar acontecer,
É só continuar e não deixar
Que as lágrimas embacem no olhar,
E não deixar que a tristeza
Tire a força do caminhar,
Continuar olhando nos teus olhos
E enxergando a verdade,
Que nada e ninguém pode impedir,
Jesus, plano melhor,
Nunca chega atrasado,
Sua hora é perfeita,
Sua maneira a mais linda,
Seja feita a Tua vontade,
Eu só quero a Tua vontade,
Assim na terra como no céu.

(Renascer Praise)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, que me possibilitou chegar até aqui, me fortalecendo a cada obstáculo superado e me auxiliando em mais uma conquista.

Aos meus pais e à minha irmã agradeço pela confiança e apoio prestados durante toda a realização deste trabalho.

Professor Fernando Gomes de Souza Junior (IMA – UFRJ) pela análise de condutividade, a Dr^a Maria Elizabeth Ferreira Garcia (COPPE-UFRJ) pela análise de TGA, ao NUCAT pela análise de DRX, a Dr^a Ninoska Bojorge (LADEQ-UFRJ) pela análise de Voltametria. Às minhas amigas Rafaela, Thabata, Cristiane e Èrica que me auxiliaram de alguma forma para a realização deste trabalho.

Ao meu marido William que esteve integralmente disponível me apoiando durante todo o desenvolvimento do trabalho.

E finalmente a todos da Escola de Química que contribuíram direta ou indiretamente para a realização desta monografia da disciplina de desenvolvimento de bioprocessos.

Resumo da Monografia de Desenvolvimento de Bioprocessos apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Químico Industrial.

Síntese e Caracterização de Polianilina para Construção de Biossensor Eletroquímico

Magalhães, Gleice S Lima

Novembro, 2010

Orientadoras: Eliana Mossé Alhadef – D. Sc e Maria José O. C. Guimarães – D. Sc.

Os polímeros intrinsecamente condutores tem despertado grande interesse na indústria devido ao grande potencial para aplicações tecnológicas. Este trabalho trata especialmente da polianilina devido à sua ampla faixa de condutividade elétrica, e suas propriedades eletroquímicas, associadas à estabilidade química em condições ambientais e facilidade de síntese. O objetivo final é a aplicação da polianilina na construção de Biossensores para identificação e quantificação de etanol. Entretanto, existem algumas limitações que dificultam seu uso, como a baixa solubilidade em solventes orgânicos e a dificuldade de processabilidade. Desta forma foram realizadas sínteses da polianilina com o intuito de estudar as melhores condições reacionais e caracterizar o produto junto com a polianilina comercial e comparação dos resultados.

SUMÁRIO

CAPITULO I	12
1.1 – Introdução.....	12
1.2 – Objetivo.....	13
CAPITULO II	14
2.1 – Polímeros	14
2.2 – Polianilina.....	15
CAPITULO III	22
3.1 – Biossensores.....	22
3.2 – Classificação de biossensores.....	23
3.3 – Biossensores eletroquímicos.....	23
3.3.1 – Biossensores potenciométricos	23
3.3.2 – Biossensores condutimétricos.....	23
3.3.3 – Biossensores amperométricos.....	23
3.3.4 – Biossensores Coulométrico.....	24
3.4 – Desenvolvimento de biossensores.....	25
3.5 – Aplicações de biossensores.....	26
3.5.1 – Aplicações da indústria de alimentos.....	26
3.5.2 – Aplicações na Saúde.....	27
3.5.3 – Aplicações Ambientais.....	27
3.6 – Perspectivas futuras para a tecnologia de biossensores.....	27
CAPITULO IV	29
Materiais e Métodos	
4.1 –Experimental	29
4.2 – Síntese da Polianilina.....	29
4.3 – Caracterização.....	31
4.3.1 – Análise da Condutividade.....	31
4.3.2 – Caracterização por espectroscopia na região do Infravermelho.....	31

4.3.3 – Caracterização por difração de raio x.....	32
4.3.4 – Caracterização por TGA.....	32
4.4 – Caracterização por Voltametria cíclica.....	33
4.5 – Procedimento de construção do eletrodo.....	35
4.5.1 – Ativação do eletrodo.....	36
4.5.2 – Procedimento de ativação do eletrodo.....	36
4.5.3 – Cálculo da intensidade teórica.....	37
4.5.4 – Cálculo da intensidade experimental.....	37
CAPITULO V.....	38
Resultados e Discussão	
5.1 – Condutividade.....	38
5.2 – Difração de raio x	38
5.3 – Termogravimetria.....	39
5.4 – Infravermelho.....	41
5.5 – Voltametria Cíclica.....	43
5.5.1 – Análise da velocidade de varredura dos voltamogramas.....	45
5.5.2 – Cálculos das intensidades teóricas e experimental.....	51
CAPITULO VI.....	53
6.1 – Conclusão.....	53
CAPITULO VII.....	55
7.1 – Sugestões.....	55
CAPITULO VIII.....	56
8.1 – Referências Bibliográficas.....	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1– Grau de oxidação da polianilina	17
Tabela 4.1 – Sínteses realizadas	30
Tabela 5.1 – Condutividade média.....	38
Tabela 5.2 – Comprimentos de onda da PANI-DBSA.....	43

Tabela 5.3 – Variação da Condutividade média da PANI Comercial e PD25A de 23/09 a 11/11....	48
Tabela 5.4 – Intensidade experimental	50

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Estrutura da unidade monomérica PANI.....	18
Figura 2. 2 – Equilíbrios redox e ácido-base da PANI.....	19
Figura 2.3 – Esquema da reação de protonação da base esmeraldina com DBSA.....	20
Figura 2.4 – Espectros de FTIR.....	21
Figura 3.1 – Esquema de componentes básicos de um biossensor.....	22
Figura 4.1 – Etapas da reação de síntese da polianilina.	30
Figura 4.2 – Aparelhagem de filtração e amostras secas da polianilina sintetizada.	30
Figura 4.3 – Multímetro digital.....	31
Figura 4.4 – Gráfico de TGA.....	33
Figura 4.5– Potenciostato Autolab.....	34
Figura 4.6– Voltametria cíclica.....	35
Figura 4.7 – Eletrodos.....	36
Figura 5.1 – Difratoograma de Raio X.....	39
Figura 5.2 (a) – Curva de TGA da PANI comercial.....	40
Figura 5.2 (b) – Curva de TGA da PD25A.....	40
Figura 5.3 – Curva de TGA da PANI comercial e PD25A.....	41
Figura 5.4 (a) – Espectro de IR da PANI comercial.....	42
Figura 5.4 (b) – Espectro de IR da PD25A.....	42
Figura 5.5 (a) – Voltamograma Intensidade PANI Comercial/óleo.....	44
Figura 5.5 (b) – Voltamograma Intensidade PD25A /óleo.....	44
Figura 5.6 (a)– Voltamograma Intensidade PANI Comercial/epóxi.....	44
Figura 5.6 (b)– Voltamograma Intensidade PD25A /epóxi.....	45
Figura 5.7 (a)– Voltamograma Velocidade PD25A /epóxi (100mV).....	46

Figura 5.7 (b)– Voltamograma Velocidade PD25A /epóxi (150mV).....	46
Figura 5.7 (c)–Voltamograma Velocidade PD25A /epóxi (200mV).....	47
Figura 5.8 – Voltamograma Velocidades PD25A /epóxi.....	47
Figura 5.9 – Voltamograma Velocidades PANI Comercial /epóxi.....	47
Figura 5.10 – Voltamograma PANI Comercial/epóxi com $v=10\text{mV/s}$ com retas tangentes.....	48
Figura 5.11 (a) – Voltamograma PD25A/epóxi, $v=100\text{mV/s}$,solução de KCl 0,1M em 23/09.....	49
Figura 5.11 (b) – Voltamograma PD25A/epóxi, $v=100\text{mV/s}$,solução de KCl 0,1M em 04/11.....	49
Figura 5.12 (a) – Voltamograma PD25A/epóxi, $v=100\text{mV/s}$,solução de KCl + Ferrocianeto em 23/09.....	49
Figura 5.12 (b) – – Voltamograma PD25A/epóxi, $v=100\text{mV/s}$,solução de KCl + Ferrocianeto em 04/11.....	49
Figura 5.13 (b) – Voltamograma PD25A/epóxi, $v=100\text{mV/s}$ em diferentes soluções eletrolíticas.....	51

CAPITULO I

1.1 - Introdução

Atualmente os materiais poliméricos são utilizados em grande escala, em diversos setores da economia mundial como, por exemplo, em indústrias automobilística, naval, aeroespacial, construção civil, eletrônicos, etc. Particularmente, os polímeros intrinsecamente condutores possuem grande potencial para aplicações tecnológicas, tais como: em baterias recarregáveis, revestimentos, diodos emissores de luz, sensores, biossensores, dissipadores eletrostáticos, etc, devido principalmente, às suas propriedades ópticas e elétricas (Filho, 2005).

Entre os polímeros condutores, a polianilina (PANI) tem atraído grande atenção devido à sua ampla faixa de condutividade elétrica, propriedades eletroquímicas e ópticas, associadas à estabilidade química em condições ambientais e facilidade de síntese. Este material tem potencial para ser utilizado como eletrodo para baterias recarregáveis, diodos emissores de luz (LED), recobrimento de fibras têxteis, tintas condutoras, biossensores, entre outras. Entretanto, existem algumas limitações que dificultam o uso da PANI em larga escala industrial. Isto ocorre porque estes materiais, quando dopados, apresentam uma baixa solubilidade em solventes orgânicos e dificuldade de processabilidade. Existem algumas alternativas para contornar estas limitações, destacando-se a utilização de ácidos protônicos funcionalizados (APF), como agentes protonantes, que conferem ao polímero solubilidade em solventes orgânicos e compatibilidade com alguns polímeros convencionais na obtenção de blendas. A polimerização da PANI em emulsão realizada na presença de ácidos orgânicos funcionalizados, tais como ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA) (o que atua simultaneamente como surfactante e agente de protonação) permite a formação de um complexo PANIDBSA, com alta massa molar solúvel em solventes orgânicos (Filho, 2005).

Desta forma foram realizadas sínteses da polianilina utilizando-se HCl e DBSA, em temperatura ambiente e a zero graus, com o intuito de estudar as melhores condições de síntese, de modo a se obter altos rendimentos e melhores propriedades, como por exemplo

a condutividade, para que seja possível a utilização deste material como suporte para a imobilização de enzimas para a construção de biossensores eletroquímicos.

Devido à grande versatilidade dos biossensores, houve um aumento significativo do seu uso em diversos campos da ciência nas últimas décadas. Isto pode ser constatado pelo aumento exponencial no número de publicações que tratam desta abordagem (Barrocas, 2008).

A tecnologia dos biossensores utiliza métodos de detecção de contaminantes químicos e biológicos de alta sensibilidade e baixo custo, capazes de fornecer resposta da análise em tempo real. Estas características têm impulsionado pesquisas visando a utilização de biossensores em diversas áreas. Atualmente esta tecnologia encontra-se disponível no mercado brasileiro para análises clínicas e possui grande potencial para ser aplicada na indústria de alimentos e no monitoramento de contaminantes ambientais.

1.2 - Objetivo

Face ao exposto, o objetivo deste trabalho foi estudar as condições de síntese da polianilina na sua forma condutora. Investigar a influência do agente dopante e da temperatura do meio reacional no rendimento da reação e nas condutividades obtidas. Viabilizar a construção de um eletrodo suporte para biossensor eletroquímico com alta performance de condutividade.

CAPITULO II

2.1 – Polímeros

Os polímeros são materiais amplamente utilizados em todas as áreas da ciência. Encontra-se aplicações para os polímeros na área da medicina, biologia, farmácia, engenharia, química, entre outras. Esta vasta utilização é devido à versatilidade que estes materiais podem apresentar a qual está relacionada com a variedade de estruturas químicas que podem ser conseguidas através de síntese química (Souza, 2004).

Normalmente, os polímeros são conhecidos por serem isolantes elétricos, tendo como exemplo clássico o polietileno, o qual é utilizado em cabos de transmissão de eletricidade. Porém, na década de 70, este conceito mudou drasticamente com a descoberta da condutividade elétrica do poliacetileno. Assim, surgiu uma nova classe de materiais, os chamados “metais sintéticos”, os quais aliam as propriedades características dos metais com a leveza, processabilidade e maleabilidade dos polímeros.

Os polímeros condutores são materiais extremamente versáteis e estão sendo amplamente utilizados em diversas aplicações, tais como tintas anticorrosivas, dispositivos eletrocromáticos, dispositivos emissores de luz (LEDs), baterias recarregáveis, biossensores, diodos emissores de luz, eliminação de carga estática em microeletrônica, recobrimento de materiais, proteção contra corrosão de aço, sensores químicos, térmicos e biológicos, blindagem eletromagnética, dispositivos eletrônicos moleculares, membranas seletivas para gases, células fotovoltaicas, dispositivos de ótica-não-linear, etc . Na área biomédica estes polímeros são utilizados no desenvolvimento de músculos artificiais, na liberação controlada de drogas e como estímulo para a regeneração de nervos.

Os polímeros condutores têm atraído a atenção de inúmeros grupos de pesquisa desde a sua descoberta, tanto pela importância científica em se conhecer bem as propriedades destes materiais, como pelo seu potencial em aplicações tecnológicas. Estes polímeros podem combinar as propriedades mecânicas e a processabilidade dos polímeros convencionais com um comportamento elétrico, óptico e magnético semelhantes ao dos metais e semicondutores inorgânicos (Souza, 2004).

Um critério importante na seleção de polímeros potencialmente condutores é a facilidade com que o sistema pode ser oxidado ou reduzido. Isto leva à escolha de polímeros com insaturações conjugadas, que possuam baixo potencial de oxidação. Este princípio básico tem sido aplicado com sucesso para um número crescente de polímeros condutores, tais como polifenilenos, polipirróis, politiofenos e polianilinas. O poliacetileno ainda é o polímero que tem alcançado o maior valor de condutividade, igualando-se a do cobre (105 S/cm). No entanto, pela instabilidade térmica e ambiental, insolubilidade e infusibilidade do mesmo, outros polímeros condutores têm sido extensivamente investigados com o objetivo de superar estas dificuldades.

Nos últimos anos, a polianilina (PANI) e polímeros derivados da anilina têm recebido grande atenção pela estabilidade química em condições ambientais, processabilidade, facilidade de polimerização e de dopagem a baixo custo (Souza, 2004).

2.2 - Polianilina

A polianilina (PANI) é o produto da polimerização oxidativa da anilina em meio ácido e foi primeiramente relatada em 1862, como negro de anilina. A partir desta data, iniciaram-se estudos para caracterizar este produto e seus produtos intermediários. Entretanto, durante este período, nenhum trabalho mencionava as propriedades elétricas e magnéticas destas novas substâncias, provavelmente porque se acreditava que estes polímeros eram isolantes. O interesse nestes materiais só se deu com a descoberta do poliacetileno em 1977 (Yamamoto, *et al* - 2007)

A polianilina (PANI) tem se mostrado um dos mais versáteis polímeros condutores devido também à boa estabilidade térmica e à possibilidade de ser facilmente transformada na forma condutora a partir da protonação com ácidos fortes.

A polianilina protonada com ácidos minerais, como ácido clorídrico e ácido sulfúrico, é praticamente insolúvel na maioria dos solventes orgânicos e se dispersa na matriz polimérica convencional (de uma blenda), como se fosse uma carga inorgânica, devido à total falta de compatibilidade. O desenvolvimento de técnicas de protonação (dopagem) utilizando ácidos protônicos funcionalizados (tais como ácido

dodecilbenzenossulfônico, DBSA e ácido canforsulfônico, CSA) acarretou um progresso significativo nessa área, devido ao aumento na processabilidade e melhora na solubilidade em solventes convencionais.

A PANI dopada com DBSA tem sido utilizada na preparação de várias misturas, tanto no estado fundido como em solução. Alguns exemplos na literatura de polímeros convencionais misturados à PANI-DBSA no estado fundido incluem: poliolefinas, poliestireno, SBS, EVA e vários elastômeros vulcanizados (Amaral, *et al*- 2001).

Estas vantagens viabilizam várias aplicações tecnológicas que já vêm sendo desenvolvidas, inclusive em escala industrial. Porém, pouco se sabe a respeito do mecanismo de condução elétrica desses polímeros (Souza, 2004).

A polimerização química da anilina é capaz de produzir polímeros condutores em escala industrial, obtendo-se em alguns casos, polímeros de alta massa molar, o que favorece a condutividade elétrica e a resistência mecânica.

A sua síntese pode ser realizada utilizando-se uma variedade de agentes oxidantes como iniciadores $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8, \text{MnO}_2, \text{H}_2\text{O}_2, \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7]$, e dopadas com ácidos inorgânicos ($\text{HCl}, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_3\text{PO}_4$) e ácidos orgânicos funcionalizados, como ácido dodecilbenzenossulfônico (DBSA) e ácido canforsulfônico (CSA).

O rendimento, a estrutura e as propriedades do produto obtido dependem de diversos fatores como pH do meio, tipo de ácido empregado, razão agente oxidante/anilina, temperatura e tempo de reação (Vicentini, 2006).

Quando a base de esmeraldina é colocada em um ácido protônico (por exemplo, HCl), os nitrogênios imina podem ser protonados totalmente ou parcialmente, levando a um aumento de condutividade da ordem de aproximadamente 10^{10}S/cm (1-5 S/cm para a pastilha prensada) para um polímero com nível de dopagem máxima de 50%. O grau de protonação da polianilina na sua forma condutora (esmeraldina) e sua condutividade dependem do pH da solução ácida, onde é possível observar que o máximo de condutividade é atingido quando o pH aproxima-se de zero.

O aumento da condutividade eletrônica, que ocorre após a transição base de esmeraldina→sal de esmeraldina, envolve um novo tipo de dopagem dentro da classe dos polímeros condutores. Isto ocorre pela adição do próton ao polímero, ao invés da oxidação parcial do sistema π polimérico, como é o caso da dopagem “*p*” que ocorre em outros polímeros condutores. Este tipo de dopagem, onde ocorre a protonação do átomo de nitrogênio, é denominado dopagem primária. O dopante primário é uma substância que, quando utilizada em pequenas quantidades, altera drasticamente as propriedades elétricas, magnéticas, ópticas e estruturais do polímero. Ácidos minerais, como HCl e H₂SO₄, são os principais exemplos de dopantes primários (Amado, 2002).

As polianilinas representam uma classe de polímeros, cuja composição química na forma de base (não dopada) é dada por uma fórmula geral do tipo:

$$[(-C_6H_4-NH-C_6H_4-NH-)_y][(-C_6H_4-N=C_6H_4=N-)_{1-y}]_n$$
 composta por *y* e (1-*y*) unidades repetitivas das espécies reduzidas e oxidadas respectivamente.

O valor de *y* pode variar continuamente entre 1 para o polímero completamente reduzido (contendo somente nitrogênios amina) e zero, no caso do polímero completamente oxidado (contendo somente nitrogênios imina). Os diferentes graus de oxidação da polianilina estão resumidos na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Grau de oxidação da polianilina

Y	Descrição
1	Leucoesmeraldina
0,75	Protoesmeraldina
0,5	Esmeraldina
0,25	Nigranilina
0	Pernigranilina

Fonte: Elaboração própria adaptado de Yamamoto,2007.

A polianilina forma uma nova classe de polímeros condutores porque pode ser dopada por protonação, isto é, sem que ocorra alteração no número de elétrons (oxidação ou redução) associados à cadeia polimérica. Logo, os nitrogênios imina destas espécies podem estar total ou parcialmente protonados para se obter o polímero na forma de sal (forma dopada).

A polianilina é um polímero que pode ser sintetizado na forma de pó, utilizando-se um oxidante químico apropriado, ou na forma de filmes finos pela oxidação eletroquímica do monômero sobre eletrodos de diferentes materiais inertes.

A síntese química convencional da polianilina tem a grande vantagem de produzir um polímero de alta massa molecular e de elevada pureza, que pode ser obtido diretamente no estado dopado, em grandes quantidades, na forma de um pó verde.

A obtenção de materiais com alta massa molecular é extremamente desejável em tecnologia de polímeros, pois várias propriedades desses materiais podem ser melhoradas. Para polímeros condutores, em particular, a condutividade elétrica e a resistência mecânica aumentam significativamente com o aumento da massa molecular. (Yamamoto, *et al* - 2008).

Por outro lado, a síntese eletroquímica da PANI possui outras vantagens: não necessita de agente oxidante e catalisador; facilidade de caracterização “in situ” por técnicas espectroscópicas; e o polímero é obtido diretamente na forma de filmes finos. No entanto, para o estudo das propriedades físicas e aplicações tecnológicas a síntese química tem sido mais indicada.

Devido à facilidade e versatilidade dos métodos de síntese da polianilina e seus derivados, esta pode ser preparada para apresentar características específicas dependendo do dopante e/ou das condições de síntese utilizadas.

Por exemplo, um polímero de elevada estabilidade térmica pode ser produzido quando sintetizado na presença de ácido fosfórico.

Foi também desenvolvido para a PANI um método de síntese que permite a obtenção de polímeros de massa molecular alta e controlável. Este método consiste na adição de um sal inerte ao meio reacional de polimerização que blinda as cargas positivas dos sítios de crescimento da cadeia polimérica facilitando a aproximação e adição do monômero à cadeia em crescimento (Yamamoto, *et al* - 2008).

Na Figura 2.1 tem-se a estrutura da unidade monomérica da PANI com diferentes graus de oxidação. Leucoesmeraldina (PANI-LB, coloração carmelita pálida), Esmeraldina (PANI-EB, coloração azul-violeta) e Pernigranilina (PANI-PB, coloração púrpura) (Vicentini, 2006).

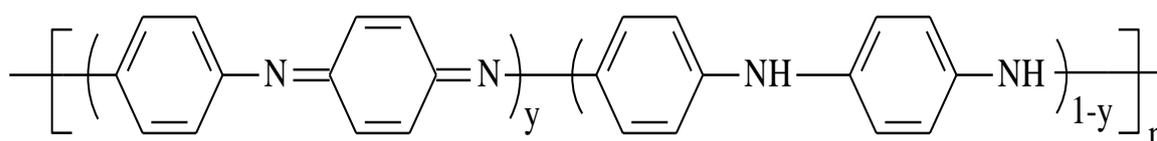


Figura 2.1. Estrutura da unidade monomérica da PANI, onde y representa o grau de oxidação (Vicentini, 2006).

Os estados de oxidação da PANI envolvem equilíbrios redox e ácido-base, como pode ser observado na Figura 2.2 :

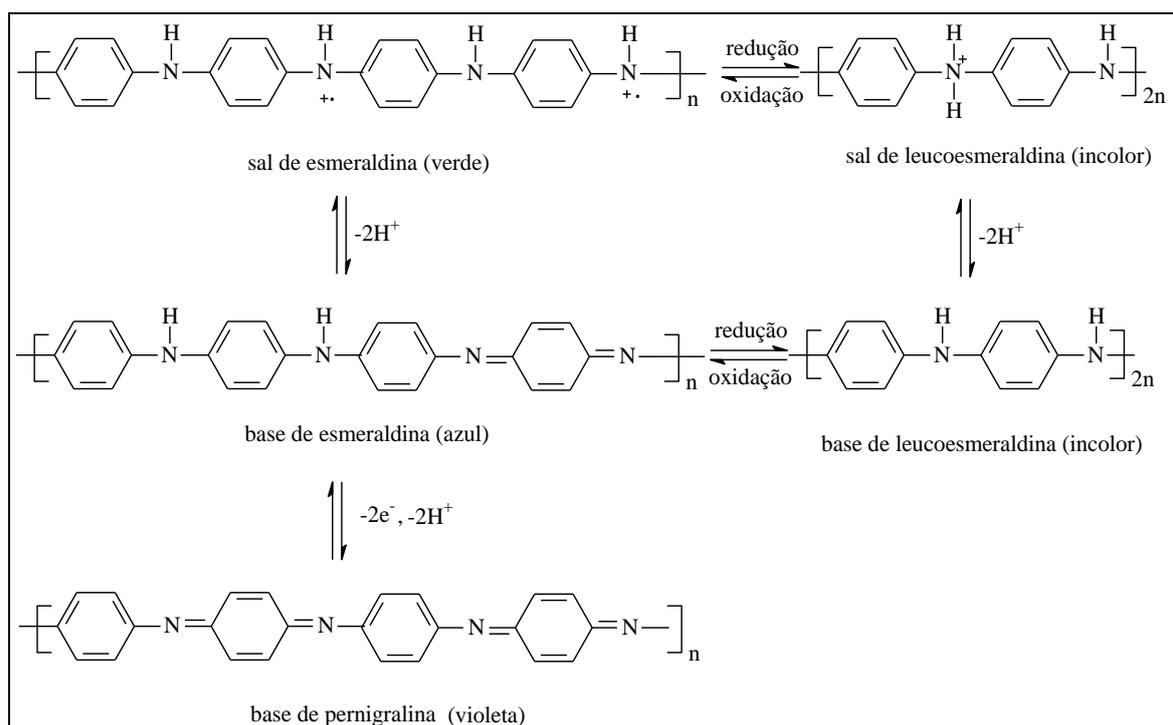


Figura 2.2 – Equilíbrios redox e ácido-base da PANI (Vicentini, 2006).

A dopagem química da PANI na forma isolante (PANI-EB) figura 2.3, em meio ácido, forma um sal polimérico (PANI-ES) que é constituído de um macrocátion e um contraíon, como ilustrado na Figura 2.3, promovendo um aumento da condutividade de

cerca de 10 ordens de grandeza em relação a PANI não dopada. O estado de oxidação esmeraldina é a forma na qual, após protonação, a PANI alcança os maiores valores de condutividade.

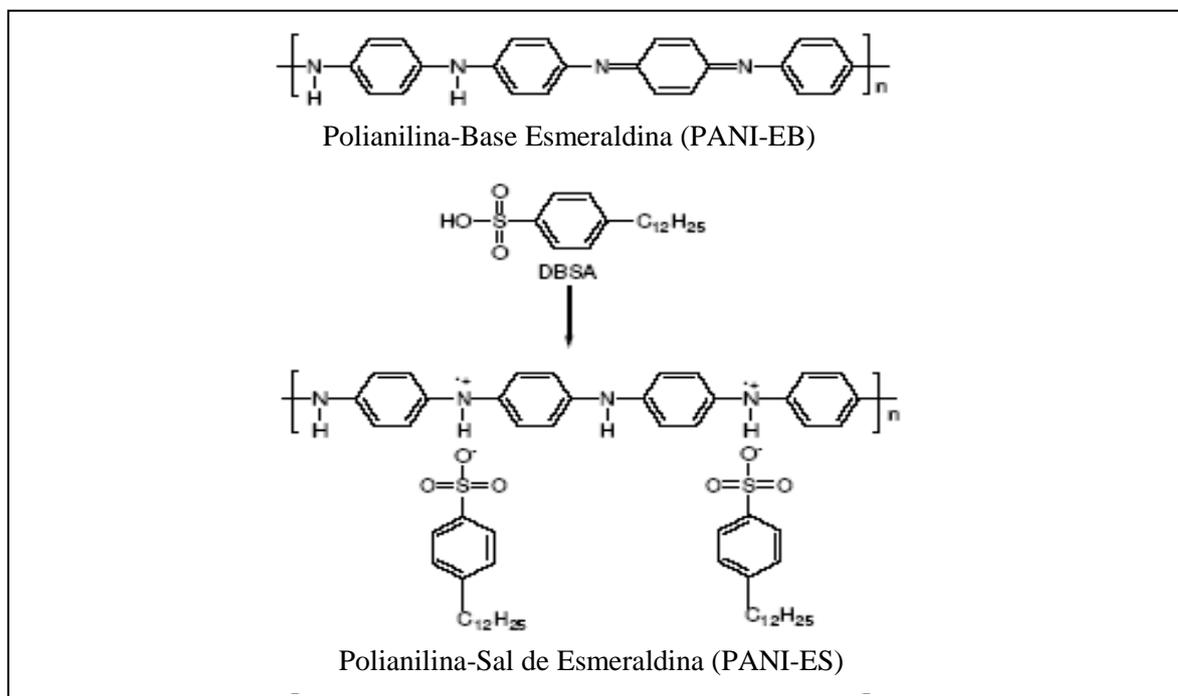


Figura 2.3. Esquema da reação de protonação da base de esmeraldina com DBSA.
(Vicentini, 2006).

A PANI parcialmente protonada (PANI-ES) pode ser obtida quimicamente a partir da polimerização do sal de anilina em meio ácido com a adição controlada de persulfato de amônio [(NH₄)₂S₂O₈] como agente oxidante. As polianilinas protonadas com ácidos inorgânicos, como HCl ou H₂SO₄, apresentam valores de condutividade elétrica entre 0,01 e 1 S.cm⁻¹. Entretanto, a PANI na forma de sal de esmeraldina é insolúvel em solventes orgânicos e de difícil processamento por fusão.

Na literatura, são encontrados diversos estudos empregando PANI dopada com APF(ácido protônico funcionalizado) por meio do método conhecido como reprotonação da PANI-EB. Na síntese desenvolvida por MacDiarmid *et al apud* Vicentini,2006. A PANI protonada com HCl ou H₂SO₄ é convertida em PANI-EB. Esta é reprotonada em solução na presença do APF, formando um polímero iônico e promovendo estabilidade térmica e

solubilidade em vários solventes orgânicos. Österholm *et al apud* Vicentini,2006, desenvolveram a síntese em emulsão da PANI empregando DBSA como agente dopante.

A figura 2.4 apresenta o espectro de Infravermelho de uma PANI dopada com DBSA.

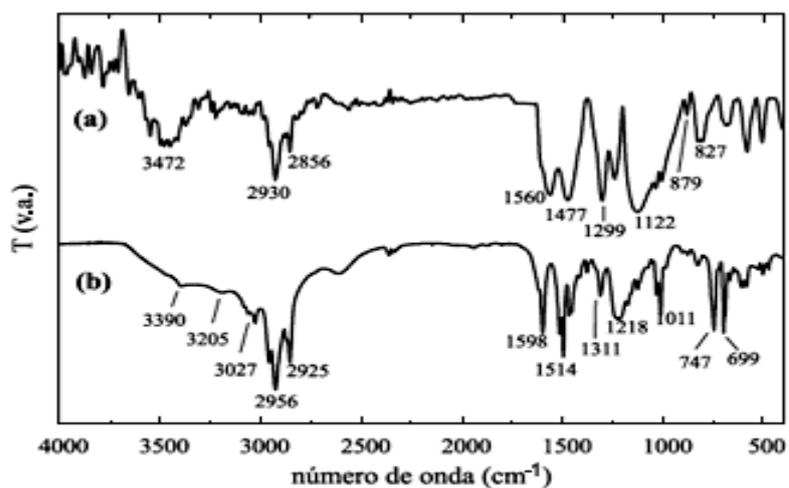


Figura 2.4 – (a) Espectros de FTIR da PANI DBSA (b) Após pirólise da parte insolúvel em acetona (Biscaro, 2002).

Capítulo III

3.1-Biossensores

Os biossensores são dispositivos bioeletrônicos capazes de detectar rapidamente espécies químicas e/ou biológicas (analito), tanto qualitativa como quantitativamente. Esses dispositivos estão sendo recomendados para serem empregados nas áreas da saúde, ambiental, alimentícia e até na prevenção de bioterrorismo. Os biossensores são constituídos, essencialmente, de elemento biológico, transdutor e de parte eletrônica (Fig. 3.1).

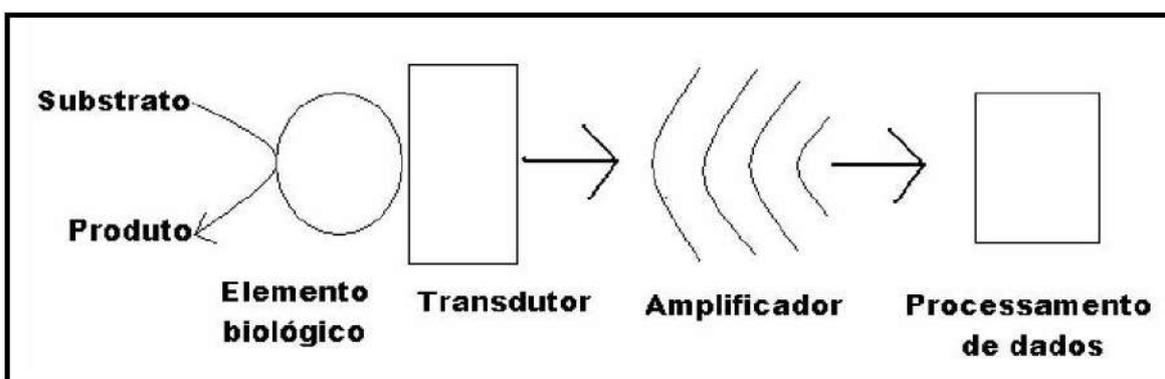


Figura 3.1: Esquema de componentes básicos de um Biossensor (EMBRAPA, 2008).

O elemento biológico ou o elemento sensor tem a propriedade de reconhecer seletivamente e interagir com o analito. Podem ser empregados na superfície sensora microrganismos ou materiais oriundos de organismos como anticorpos, ácido nucléico, células, organelas, proteínas, enzimas entre outros. A interação resulta na alteração de uma ou mais propriedades físico-químicas como: modificação de pH, transferência de elétrons, variação de massa, transferência de calor, liberação de gases ou íons, que são detectadas e medidas pelo transdutor.

O principal objetivo é produzir um sinal eletrônico proporcional em magnitude e/ou frequência à concentração de um determinado analito ou grupo de analitos que interagem com o elemento biossensível. A parte eletrônica é constituída de amplificador dos sinais elétricos e do sistema de processamento dos dados (EMBRAPA, 2008).

3.2- Classificação de Biossensores

Existem diferentes transdutores que podem ser utilizados nos biossensores, a escolha deles dependerá do material biológico imobilizado na superfície sensora e das propriedades de cada amostra de interesse. Quanto ao tipo de transdutores os biossensores podem ser classificados como :

- eletroquímico (movimento de íons, difusão de espécies)
- óptico
- piezoelétrico (alteração de massa e/ou microviscosidade)
- termométrico (absorção ou emissão de radiação eletromagnética).

3.3-Biossensores eletroquímicos

Os eletroquímicos têm se destacado entre os tipos de transdutores dos biossensores, sendo alguns bastante populares como o biossensor utilizado por diabéticos para acompanhar os níveis de glicemia no sangue.

Os biossensores eletroquímicos podem ser: amperométrico, condutimétrico ou potenciométrico (Thévenot et al, 2001 *apud* EMBRAPA, 2008) .

3.3.1- Biossensores potenciométricos

A potenciometria consiste na medida da diferença de potencial entre dois eletrodos quando a corrente da célula é zero. Os dois eletrodos são conhecidos como indicador e referência. O eletrodo indicador desenvolve um potencial variável dependendo da atividade ou concentração do analito na solução esse potencial é medido em relação a um eletrodo de referência. A mudança no potencial é relacionada à concentração de maneira logarítmica (Eggins, 1999). Existem vários exemplos de biossensores utilizando detectores potenciométricos, como por exemplo com Uréia (Rajesh et al.(2005) *apud* Mataveli-2007), Etanol Rotariu; Bala; Magearu (2004) *apud* Mataveli-2007), Acetilcolinesterase Reher; Lepka; Schwedt (2002) *apud* Mataveli 2007), Glicose Kormos; Sziráki; Tarsiche (2000) *apud* Mataveli-2007).

3.3.2- Biossensores Condutométricos

Uma mudança na condutividade da solução tem sido usada como mecanismo de transdução em biossensores baseados em enzimas. Condutometria é a medida da habilidade de íons em solução de carregar corrente entre os eletrodos, quando um potencial alternado é aplicado entre dois eletrodos inertes. Algumas reações enzimáticas, produzindo uma mudança na força iônica da amostra, podem ser monitoradas por dispositivos condutométricos. As aplicações de biossensores condutométricos são limitadas e há necessidade de medir pequenas mudanças de condutividade em meios com grande força iônica. Um eletrodo branco (controle) deve ser usado (D'ORAZIO, 2003 *apud* Mataveli-2007).

3.3.3- Biossensores amperométricos

Biossensores baseados em transdutores eletroquímicos são os mais comuns e mais frequentemente citados na literatura. A amperometria é a técnica eletroquímica geralmente aplicada em biossensores disponíveis comercialmente. É uma técnica eletroquímica que tira vantagem do fato de certas espécies químicas serem oxidadas ou reduzidas em eletrodos de metais inertes quando se aplica um potencial constante. Essas espécies químicas são conhecidas como substâncias eletroativas. Três eletrodos compreendem uma célula amperométrica. O eletrodo de trabalho é geralmente constituído de um metal como platina, carbono vítreo ou ouro.

Um eletrodo referência, geralmente Ag/AgCl que promove um potencial fixo contra o qual o potencial aplicado no eletrodo de trabalho é medido e controlado, e um contra eletrodo que possibilita a aplicação de potencial, juntamente com o eletrodo de trabalho, no sistema em estudo. As espécies a serem monitoradas difundem para a superfície do eletrodo, onde ocorre a reação de oxirredução. A corrente resultante está relacionada à concentração do analito (D'ORAZIO, 2003 *apud* Mataveli-2007).

3.3.4- Biossensores Coulométrico

Técnica eletroquímica relacionada com a amperometria, onde a quantidade de carga (coulombs) passando entre 2 eletrodos é medida. A quantidade de carga é diretamente proporcional à oxidação ou redução de uma substância eletroativa em um dos eletrodos. O

número de coulombs transferido nesse processo é relatado como quantidade de substância eletroativa pela lei de Faraday:

$$n = Q/zF \quad (1)$$

Sendo que z é o número de elétrons transferidos na reação de oxidação ou redução, n é a quantidade de substância reduzida ou oxidada em moles, F é a constante de Faraday (96,487 C/mol) e Q é a quantidade de carga passando através da célula em coulombs (D'orazio, 2003, p. 42 *apud* Mataveli-2007).

Os biossensores coulométricos não são muito comuns. Como exemplos pode-se citar a determinação de pesticidas organofosforados e também a identificação de subespécies viáveis de *Escherichia coli* (Everett; Rechnitz, 1998; Ertl Et Al.,2003 *apud* Mataveli-2007).

3.4-Desenvolvimento de Biossensores

A etapa de imobilização do material biológico na superfície sensora constitui uma das fases cruciais no desenvolvimento do biossensor, pois os sítios ativos da molécula devem ser preservados, a fim de não prejudicar a reação com a amostra de interesse.

Diversos métodos de imobilização do material biológico podem ser testados: oclusão (aprisionamento), microencapsulamento (confinamento em pequenas esferas), adsorção física (interações do tipo iônica, polar, ligação de hidrogênio), ligação covalente cruzada e covalente. Rotineiramente, têm sido usados compostos químicos como glutaraldeído (ligação covalente cruzada), cisteamina (ligação covalente), polietilenoimina (PEI), membrana de acrilamida (aprisionamento) e proteína A (presente na parede celular de cepas de *Staphylococcus aureus*), nos ensaios de imobilização de moléculas biológicas em associação ou isoladamente. Algumas propriedades do biossensor são indispensáveis para sua comercialização, tais como, excelente estabilidade, rápido tempo de resposta, boa seletividade, baixo limite de detecção e exatidão.

Após o biossensor ser desenvolvido parâmetros como, influência do pH, temperatura e presença de substâncias interferentes, precisam ser estudados para a caracterização e validação.

A estabilidade do biossensor está relacionada com o tipo de imobilização e o material biológico imobilizado, assim como o tipo de amostra a ser utilizada.

Os biossensores preparados por imobilização do tipo ligação covalente e ligação covalente cruzada, geralmente, são os que possuem o maior tempo de vida (200-1.000 determinações) (EMBRAPA, 2008).

O tempo de resposta do biossensor pode ser influenciado por diferentes fatores químicos e físicos. Entre os químicos, podem-se destacar a concentração do substrato, o pH da solução e o número de reações químicas necessárias para a formação do sinal elétrico e, conseqüentemente, da resposta. Entre os fatores físicos, a temperatura de análise e a permeabilidade à membrana, caso exista no sensor, podem influenciar o tempo de resposta do biossensor.

O limite de detecção dos biossensores é variável, e dependerá de suas características, mas o limite médio de detecção para os biossensores amperométricos encontram-se entre 10^{-8} e 10^{-4} M.

A seletividade consiste na capacidade do biossensor de distinguir a molécula de interesse, entre outras presentes na amostra, essa característica está relacionada com a especificidade do biossensor. Quanto mais específico o biossensor, maior será a sua sensibilidade (EMBRAPA, 2008).

3.5 Aplicações de Biossensores

As vantagens dos biossensores em relação às técnicas convencionais não se limitam à sensibilidade e seletividade, mas ao fato de, geralmente, dispensarem um elaborado pré-tratamento da amostra (praticidade), rapidez nas análises e gastos mínimos de reagentes, proporcionando assim, agilidade na obtenção dos resultados, e redução no custo financeiro.

As aplicações dos biossensores podem ser encontradas em diferentes áreas do conhecimento: saúde, pecuária, alimentos, agrônômica e outras (EMBRAPA, 2008).

3.5.1 Aplicações na Indústria de Alimentos

Para garantir a qualidade dos produtos e o controle das etapas de produção, as indústrias de bebidas e de alimentos necessitam de métodos analíticos para detecção de contaminantes e de patógenos, rápidos e precisos. Embora existam técnicas analíticas tradicionais que atendem a estes requisitos, estas requerem elevado investimento financeiro

e geralmente um longo tempo para preparo das amostras. Os biossensores tem se mostrado como uma alternativa promissora neste campo, graças à seletividade, à rapidez e ao baixo custo deste tipo de tecnologia. Embora, nos últimos anos, tenha sido publicado um grande número de trabalhos sobre o uso de biossensores para análise de alimentos, poucos desses sistemas estão disponíveis comercialmente, uma das razões para este fato é a curta vida útil do componente biológico (EMBRAPA, 2008).

3.5.2 Aplicações na Saúde

Na área da saúde, o mais conhecido é o biossensor eletroquímico, para acompanhamento do nível de glicose no sangue, principalmente por diabéticos. Biossensores comerciais para o monitoramento de lactose, uréia, creatinina e colesterol encontram-se em fase de desenvolvimento (EMBRAPA, 2008).

3.5.3 Aplicações Ambientais

Centenas de substâncias químicas têm sido liberadas todos os anos no meio ambiente sem que sejam conhecidos seus possíveis efeitos tóxicos para saúde humana e ambiental. Por esse motivo, é de extrema importância o contínuo desenvolvimento de novas técnicas analíticas capazes de avaliar os riscos relacionados à liberação desses contaminantes no ambiente e à exposição humana (Sorensen et al., 2003 *apud* Barrocas, *et al*-2008).

Neste contexto, a tecnologia dos biossensores surge como uma abordagem promissora. Além de possuir diversas características que fazem o seu uso para o monitoramento ambiental de poluente mais vantajoso em relação a outras técnicas, os biossensores complementam os métodos analíticos tradicionais, gerando novas informações que são fundamentais para avaliação do risco de poluentes (Marco & Barceló, 1996 *apud* Barrocas, *et al*-2008).

3.6. Perspectivas Futuras para a Tecnologia dos Biossensores

Os avanços nas áreas de bioquímica, química analítica, bioeletrônica e ciências dos materiais determinarão os próximos passos da tecnologia dos biossensores. O progresso dos biossensores depende principalmente da evolução em dois campos: melhoria na tecnologia dos elementos conversores e o aumento de elementos biológicos receptores disponíveis. Espera-se em um futuro próximo, a significativa melhora nos sistemas de

conversão e detecção utilizados nos biossensores a partir das pesquisas em micro-eletrônica e nano-eletrônica, ou mesmo, o desenvolvimento de novos materiais ópticos. Da mesma forma, a criação de novos elementos biológicos receptores como resultado de pesquisas nas áreas de biotecnologia e engenharia genética, influenciarão grandemente a produção dos novos biossensores. (EMBRAPA, 2008).

A nossa capacidade de projetar e construir elementos biológicos com propriedades físico-químicas específicas desejadas tem crescido bastante nas últimas décadas, inclusive com a criação de moléculas sintéticas (ex: ácidos nucleicos sintéticos) e a manipulação gênica de células (ex: produção de células bioluminescentes) e será determinante para o desenvolvimento do campo dos biossensores. Por fim, apesar dos resultados e avanços já obtidos por esta nova tecnologia, existe ainda a necessidade de melhorar os métodos de construção empregados. Uma questão crucial para o desenvolvimento de novos e melhores biossensores é a eficiente imobilização dos elementos biológicos receptores em matrizes adequadas. Isto garante a sua efetiva conexão com elemento conversor, aumentando a estabilidade, a reprodutibilidade e o tempo de vida útil do biossensor. Para isso novas técnicas têm sido desenvolvidas ou adaptadas de outras áreas (ex: eletropolimerização) e acredita-se que avanços nestas áreas terão um impacto importante na tecnologia dos biossensores.

Outra tendência que deve se confirmar no campo dos biossensores é o aumento da disponibilidade e a conseqüente comercialização de sistemas patenteados por grandes empresas para análise de vários analitos (ex: metais, pesticidas, etc.), resultado do investimento maciço que os países desenvolvidos têm aplicado nesta área nas últimas décadas. De maneira análoga, espera-se o crescimento no número de substâncias analisadas por biossensores, sobretudo já observa-se um esforço dos pesquisadores para o desenvolvimento de biossensores para o estudo de novas classes de contaminantes (ex: disruptores endócrinos) (Barrocas, *et al*-2008 *apud* EMBRAPA, 2008).

Capítulo IV

4- Materiais e Metodos

4.1- Materiais

Foram utilizados os seguintes reagentes para reapização deste trabalho:

Ácidos HCl e Dodecilbenzenosulfônico (DBSA), Anilina, Peróxido de amônio, Metanol, Água destilada, Polianilina (Sigma), Soluções de KCl (0,1M) , Ferrocianeto de Potássio (1mM).

4.2-Síntese da Polianilina

Foram realizadas reações de polimerização da anilina na presença de ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA) e na presença de ácido clorídrico (HCl), ambos em água como solvente com o intuito de obter a PANI em sua forma condutora. Os ensaios foram realizados em duplicatas e conduzidos a 0°C e a 25°C.

Em becher sob agitação constante, foram adicionados água destilada, ácido (DBSA ou HCl) e anilina em quantidades previamente determinadas mantendo-se agitação constante durante 30 minutos. Após este período foram adicionados água e persulfato de amônio (iniciador) sob agitação por mais 30 minutos e este meio foi mantido a uma temperatura constante de 25°C.

Após 24 horas foi adicionado metanol ao meio reacional para precipitar a Polianilina. Decorridas 24 horas de decantação, a PANI obtida foi filtrada à vácuo e seca em estufa à 60°C.

Para obtenção da PANI-DBSA foi adicionado o iniciador persulfato de amônio por gotejamento a uma solução aquosa de anilina e ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA). Durante o gotejamento, ocorreu a mudança visível da cor da solução, variando de verde claro para verde “esmeralda”(figura 4.1). A amostra foi filtrada, lavada e seca para a obtenção do pó PANI-DBSA.



(a) (b) (c)

Figura 4.1: Etapas da reação da síntese da polianilina: (a) Sem iniciador, (b) Adição de iniciador 30 min após, (c) Após 1 hora de reação. – Fonte: Elaboração própria.

A tabela 4.1 apresenta os polímeros obtidos nas várias condições de síntese.

Tabela 4.1: Sínteses Realizadas em Diferentes Condições

Amostras	Dopante	Temperatura
PD0A	DBSA	0°C
PD0B	DBSA	0°C
PD25A	DBSA	25°C
PD25B	DBSA	25°C
PH0	HCl	0°C
PH25	HCl	25°C

Fonte: Elaboração própria.

A figura 4.2 (a) mostra o sistema de filtração à vácuo utilizado para recuperar a PANI e a (b) as amostras obtidas após secagem a 60°C em estufa para eliminar umidade.

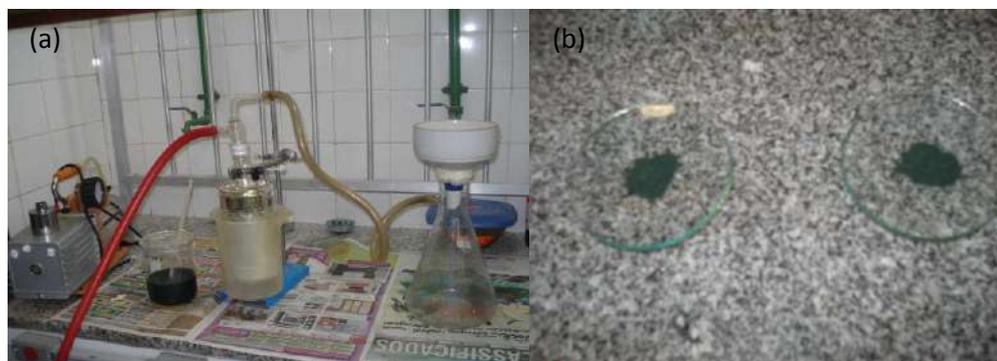


Figura 4.2: (a) Aparelhagem de filtração e (b) amostras secas da polianilina sintetizada -
Fonte: Elaboração própria

4.3-Caracterização da Polianilina:

4.3.1-Análise da Condutividade

A determinação da condutividade foi baseada na Norma ASTM D257, em multímetro digital modelo MD 6700 Icel Manaus Escort com medidas para 120 segundos (Figura 4.3). Este método de ensaio abrange os procedimentos de corrente para a medição de resistência de isolamento DC, resistência, volume e resistência da superfície. A partir de tais medidas e das dimensões geométricas da amostra e dos eletrodos, tanto a resistividade de volume e de superfície de materiais isolantes e elétricos podem ser calculadas, bem como as correspondentes condutâncias e condutividades.



Figura 4.3: Multímetro digital (LABIOS-IMA) - Fonte: Elaboração própria

As amostras para ensaio de condutividade foram moldadas em forma de pastilhas utilizando uma prensa hidráulica.

4.3.2 Caracterização por Espectroscopia na Região do Infra Vermelho

A análise de Infravermelho foi feita no espectrômetro Spectrum 100 FT-IR da Perkin Elmer na faixa de comprimento de onda de 4000 a 600 cm^{-1} .

A espectroscopia de FTIR é extremamente importante na caracterização dos polímeros condutores, pois através desta técnica é possível prever o comportamento elétrico do polímero (isolante ou condutor) e até certo ponto morfológico, inspecionando-se a presença de absorções características das espécies conjugadas.

4.3.3 Caracterização por Difração de Raio X

A difratometria de raios x corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento.

Os Raios X ao atingirem um material podem ser espalhados elasticamente sem perda de energia pelos elétrons de um átomo (dispersão ou espalhamento coerente). O fóton de raio X após a colisão com o elétron muda sua trajetória, mantendo, porém, a mesma fase e energia do fóton incidente. Sob o ponto de vista da física ondulatória, pode se dizer que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida; cada elétron atuando, portanto, como um centro de emissão de Raio X (Canobre *et al*, 2006).

Os materiais foram caracterizados utilizando um difratômetro Rigaku Miniflex operado no intervalo $2^\circ < 2\theta < 90^\circ$ com passo de $0,05^\circ$ e 1seg/passos.

4.3.4 Caracterização por TGA

A análise térmica foi realizada utilizando-se um equipamento da Perkin-Elmer, TGA7, com velocidade de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de N_2 e faixa de temperatura de 50 a 700°C .

A Termogravimetria é a técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada (Figura 4.4) (Rodrigues, 2010).

O termo Análise Termogravimétrica (TGA) é comumente empregado, particularmente em polímeros, no lugar de TG por ser seu precedente histórico e para minimizar a confusão verbal com Tg, a abreviação da temperatura de transição vítrea.

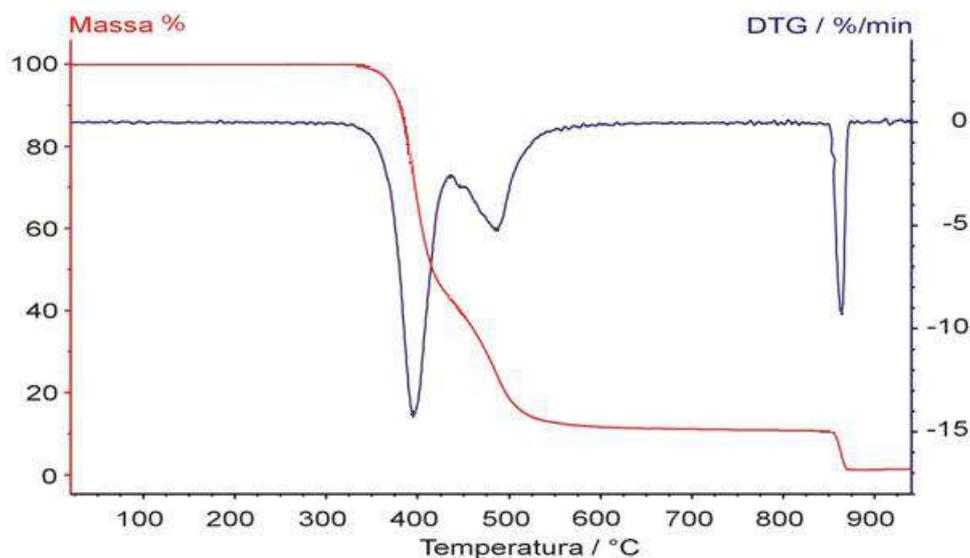


Figura 4.4 - Gráfico de TGA (vermelho) e sua derivada, DTG (azul) (Rodrigues, 2010).

A ordenada é apresentada usualmente em percentual de massa wt%, ao invés da massa total, proporcionando assim uma fácil comparação entre várias curvas em uma base normalizada. É preciso deixar claro que existem mudanças significativas, particularmente na temperatura da amostra, que podem refletir na curva TGA quando a massa inicial é significativamente variada entre experimentos (Rodrigues, 2010).

4.4 Caracterização por Voltametria Cíclica

A voltametria é uma técnica eletroquímica onde as informações qualitativas e quantitativas de uma espécie química são obtidas a partir do registro de curvas corrente-potencial, feitas durante a eletrólise dessa espécie em uma cela eletroquímica constituída de pelo menos dois eletrodos, sendo um deles um microeletrodo (o eletrodo de trabalho) e o outro um eletrodo de superfície relativamente grande (usualmente um eletrodo de referência) (Figura 4.5). O potencial é aplicado entre os dois eletrodos em forma de varredura, isto é, variando-o a uma velocidade constante em função do tempo. O potencial e a corrente resultante são registrados simultaneamente. A curva corrente vs. potencial obtida é chamada de voltamograma (Silva, 2010).

Como a área dos dois eletrodos é diferente, o microeletrodo se polarizará, isto é, assumirá o potencial aplicado a ele. O eletrodo de referência, por possuir uma área grande, não se polarizará, mantendo o seu potencial constante. O microeletrodo é comumente feito de um material inerte, como ouro, platina, carbono, mercúrio. Quando o microeletrodo é

constituído de um eletrodo gotejante de mercúrio, a técnica é chamada de polarografia (Aleixo, 2010).

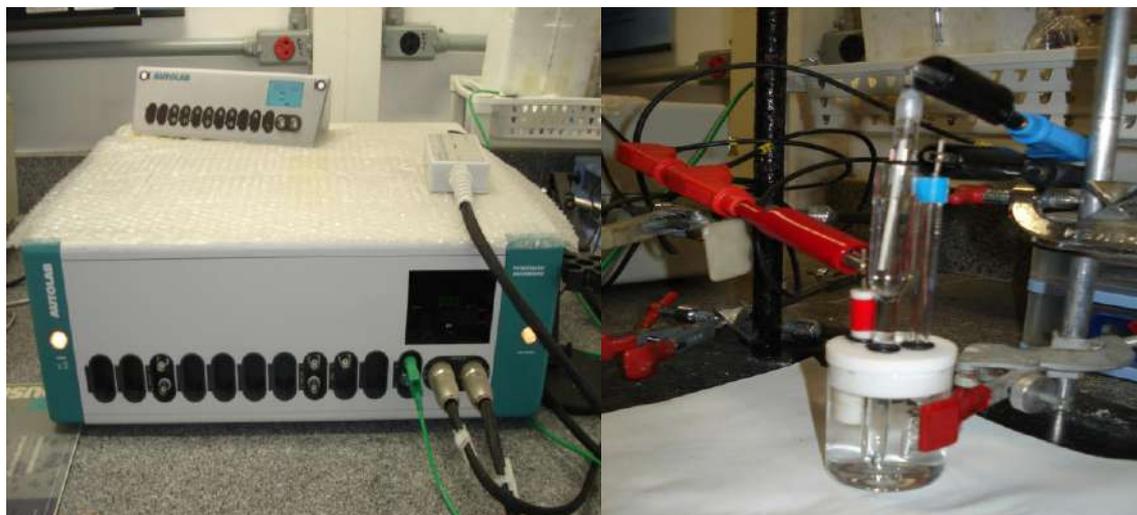


Figura 4.5 - Potenciostato Autolab e célula eletrolítica (LADEQ) – Fonte: Elaboração própria

A voltametria cíclica mostra-se particularmente eficiente quando se deseja conhecer a eletroatividade de compostos (especialmente moléculas biológicas), investigar reações químicas acopladas, análise de íons e estudar superfícies de eletrodos. A técnica também fornece informações a respeito da reversibilidade de um sistema. A reversibilidade eletroquímica está associada à troca rápida de elétrons entre as espécies redox e o eletrodo (Silva, 2010).

Para sistemas reversíveis, existem características importantes que podem ser destacadas :

- a) A separação dos potenciais, em processos reversíveis, onde ocorre a transferência de um elétron ($n=1$) o valor de ΔE_p deverá ser aproximadamente 59 mV, conforme verificado na equação 1 :

$$\Delta E_p = \frac{E_{pc} - E_{pa}}{n} \approx \frac{0.059}{n} \quad \text{eq.(1)}$$

n = número de elétrons transferidos

- b) A relação entre I_{pc} e I_{pa} deve ser, aproximadamente, igual a 1, conforme a equação 2:

$$\frac{I_{pa}}{I_{pc}} \approx 1 \quad \text{eq.(2)}$$

A literatura também cita a ocorrência de processos eletroquímicos ditos Reversíveis, quase-Irreversíveis e Irreversíveis cujos voltamogramas estão apresentados na Figura 4.6.

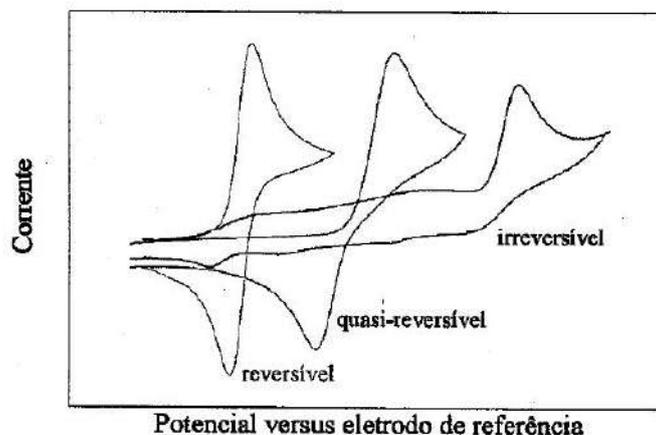


Figura 4.6. Voltametria cíclica de eventos Reversível, quase-Reversível e Irreversível (Fisher, 1996 *apud* Silva, 2010).

Para um processo irreversível, não se observa simetria entre os potenciais E_{pc} e E_{pa} e em geral, os processos de oxi-redução são acompanhados da decomposição das espécies eletrogeradas. Experimentalmente, a diferença de potencial ΔE_p é muito maior que 59 mV e a relação I_{pa} / I_{pc} não respeita a unidade. É comum um sistema ser reversível em baixas velocidades de varredura e irreversível ao se aumentar a velocidade. Nestes casos, o processo é denominado quase-reversível, e apresenta as seguintes características:

- a) ΔE_p maior que 59 mV, aumentando gradativamente com o aumento da velocidade de varredura.
- b) a corrente I_p aumenta com a raiz quadrada da velocidade, mas não de forma proporcional.
- c) E_{pc} desloca-se negativamente com o aumento da velocidade de varredura (Silva, 2010).

4.5. Procedimento de Construção do eletrodo (Biossensor)

Em um eletrodo foi introduzido um fio de cobre previamente limpo em solução de ácido nítrico, deixando um espaço de 3mm para introdução da pasta suporte. Foram utilizadas duas pastas distintas, uma de polianilina e óleo mineral e a outra de polianilina com resina epóxi (Figura 4.7).



Figura 4.7 - Eletrodos– Fonte: Elaboração própria

4.5.1 Ativação do Eletrodo

Esta etapa é necessária quando se utiliza grafite na preparação da pasta suporte, já que o processo térmico a que foi submetido o transdutor gera uma camada fina de óxido sobre a superfície, provocando assim sua passivação, e portanto diminuição da área ativa. Uma maneira de verificar a “passivação” é realizar voltamograma cíclico (VC) em solução de ferrocianeto em KCl onde se obtém voltamogramas distorcidos, com uma separação de picos de oxidação e de redução superior à teórica (59mV).

4.5.2 Procedimento de Ativação do Eletrodo

a) Limpeza Eletroquímica

Registra-se cerca de 20 VC numa solução 0,1M de KCl, entre -1,2 a 2,2 V, a 100mVs^{-1} , e observar a evolução de hidrogênio sobre a superfície do eletrodo de trabalho. O fato de gerar gás reativo sobre a superfície do eletrodo permite a eliminação de substâncias passivas depositadas sobre o mesmo.

b) Ativação do Eletrodo

Depois da limpeza de cada eletrodo se realizam novamente voltamogramas em ferrocianeto 1mM, entre -0,5 e 0,5 V e velocidade de varredura de 100mV/s. Este processo

se repete até não se observar melhora apreciável no voltamograma de ferrocianeto registrado.

Uma vez ativado o eletrodo de trabalho, se procede à caracterização do mesmo mediante VC.

4.5.3 Calculo da Intensidade Teórica

Para comprovar o bom funcionamento dos eletrodos, se calcula o desvio entre a intensidade obtida experimentalmente e a intensidade teórica calculada pela equação de Randles-Sevcik (Equação 3):

$$I_p = 2,687 \times 10^5 \times n^{3/2} \times A \times D^{1/2} \times C \times v^{1/2} \text{ eq.}(3)$$

Onde : I_p = Pico da corrente; n = elétrons obtidos da estequiometria da reação; A = Área do eletrodo em cm^2 ; D = Coeficiente de difusão em cm^2/s ; C = Concentração da espécie em solução em mol/cm^3 ; v = Velocidade de varredura em V/s (Silva, 2010).

4.5.4 Calculo da Intensidade Experimental

O cálculo experimental das intensidades é realizado registrando voltamogramas cíclicos entre -0,5V e 0,5 V na presença de uma solução de ferrocianeto 1mM dissolvido em 0,1M de KCl, a velocidade de varredura de 100mV/s. Para obter o valor real da intensidade do pico subtrai-se a corrente de fundo, para o qual se registra um VC na mesma condição de uma solução de 0,1M de KCl. Ao restar ditos voltamogramas, obtém-se o potencial dos picos de redução e oxidação do ferrocianeto, assim como suas intensidades.

Capítulo V

5. Resultados e Discussão

5.1 Condutividade

A Tabela 5.1 apresenta a condutividade média da PANI sintetizada com diferentes agentes dopantes e a temperatura reacional. A escolha da melhor síntese foi baseada na maior condutividade média obtida.

Tabela 5.1: Condutividade Média

Amostras	Condutividade Média
PANI Comercial	0,011802 S/cm
PD0A	0,00381843 S/cm
PD0B	0,005360258 S/cm
PD25A	0,01278292 S/cm
PD25B	0,009926379 S/cm
PH0	0,001184892 S/cm
PH25	0,000956456 S/cm

Fonte: Elaboração própria.

As amostras PD25A/B apresentaram os maiores valores de condutividade média, chegando até a superar a da PANI comercial. Foi verificado também que a dopagem com DBSA apresentou maior eficiência podendo ser facilmente constatado na tabela acima, além de ter sido observado também um maior rendimento na obtenção de produto.

Desta forma, somente foram caracterizadas as amostras oriundas da dopagem com DBSA que foram a PD0B e PD25A e a PANI comercial.

5.2 Difração de Raio X

A Figura 5.1 mostra os difratogramas de Raio X da amostra comercial de PANI e de PANI sintetizada com DBSA a 0°C e 25°C.

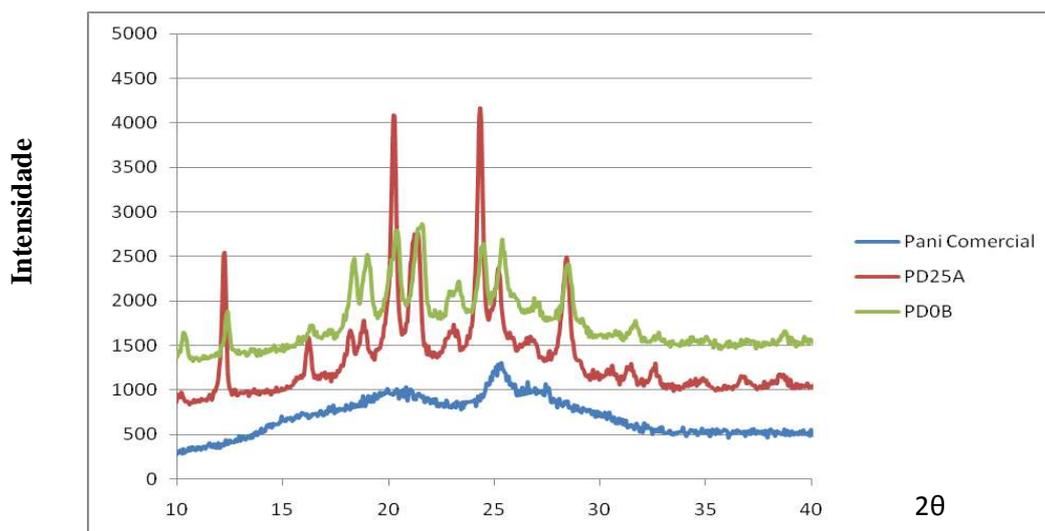


Figura 5.1: Difratogramas de Raios X de PANI- Fonte: Elaboração própria

Pela forma das curvas pode-se observar que elas têm picos similares, ou seja, a PANI comercial e a PANI sintetizada possuem uma curvatura similar, mostrando um grau de cristalinidade condizente com a PANI sal esmeraldina que é a sua forma condutora. Porém as amostras sintetizadas em laboratório apresentaram alguns interferentes. Isto pode ter sido acarretado devido à contaminação durante o processo de recuperação da PANI após a filtração, onde foi necessário realizar a raspagem do papel de filtro para maior aproveitamento do material.

Para as demais análises foram utilizadas somente as amostras de PANI comercial e da PD25A, visto que esta amostra teve um maior rendimento e melhor desempenho em termos de condutividade.

Como a amostra sintetizada a 0°C não apresentou ganho em relação a amostra sintetizada a 25°C, não justifica realizar as demais análises com a amostra PD0B, visto que para sua síntese é necessário manter a temperatura a 0°C aumentando o custo.

5.3 Termogravimetria (TG)

A Figura 5.2 apresenta as curvas de TG e DTG (derivada) da PANI comercial (a) e da PD25A (b).

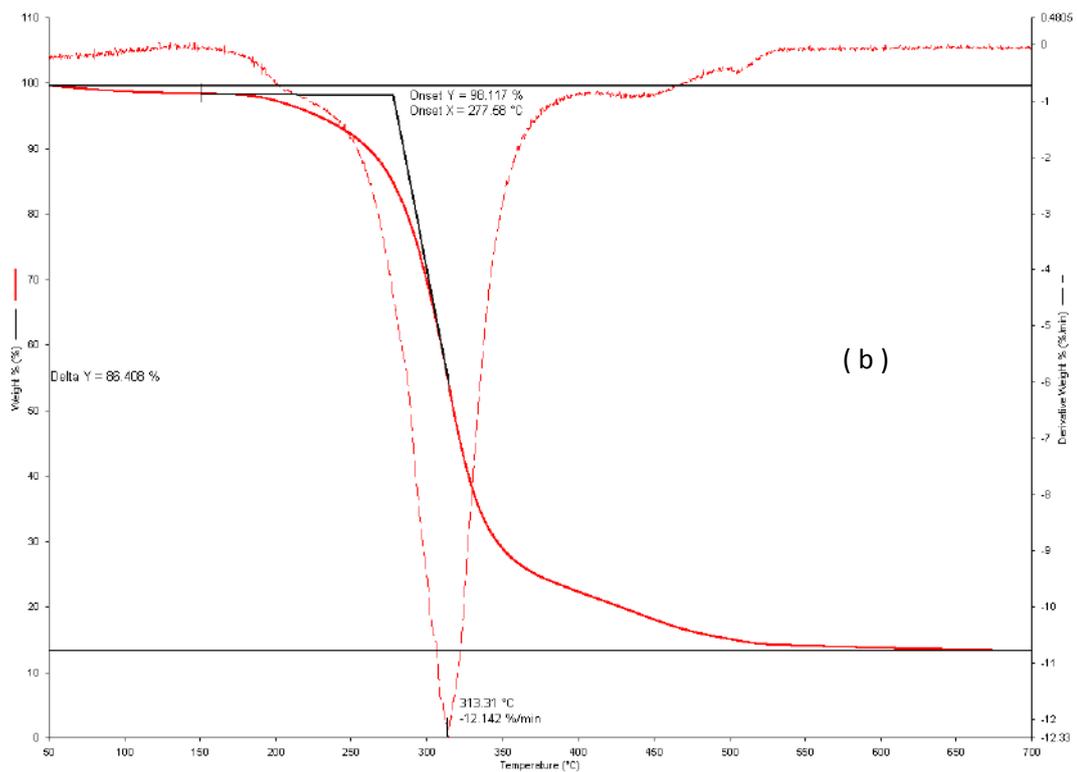
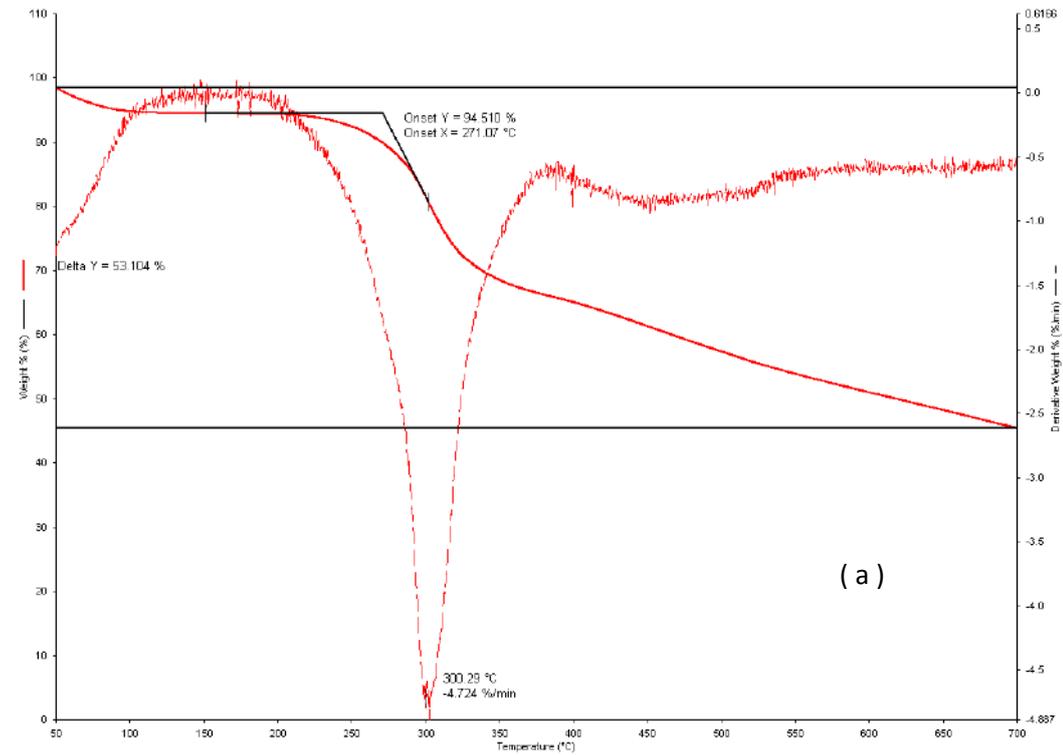


Figura 5.2: Curvas de TGA e DTG : (a) PANI comercial, (b) PD25A

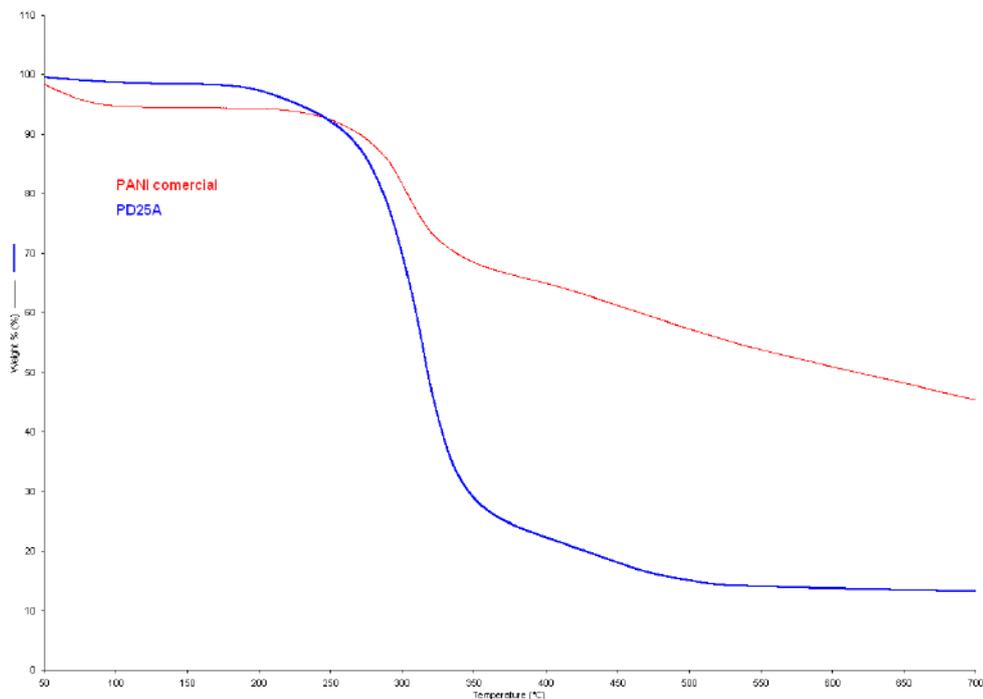


Figura 5.3: Curvas de TGA de PANI Comercial e PD25A

Analisando os dois termogramas, observa-se que a temperatura inicial de degradação de 271°C da PANI comercial é ligeiramente inferior a da sintetizada (278°C), como também a temperatura do pico máximo de degradação de 300°C para a comercial e 313°C para a sintetizada.

A Figura 5.3 mostra as curvas de TGA das amostras comercial e PD25A onde se observa que o resíduo deixado pela PANI comercial foi bem maior, de aproximadamente 47%, enquanto que a sintetizada em laboratório deixou aproximadamente 14% de resíduo.

Este resultado indica que a comercial pode conter alguma carga inorgânica para aumentar a condutividade. Tal fato pode ser também corroborado pela análise de DRX que mostrou um difratograma (Fig. 5.1) da PANI comercial com baixa cristalinidade.

5.4 Infravermelho

Os espectros de FTIR da PANI comercial e PD25A são mostrados na figura 5.4 (a) e (b).

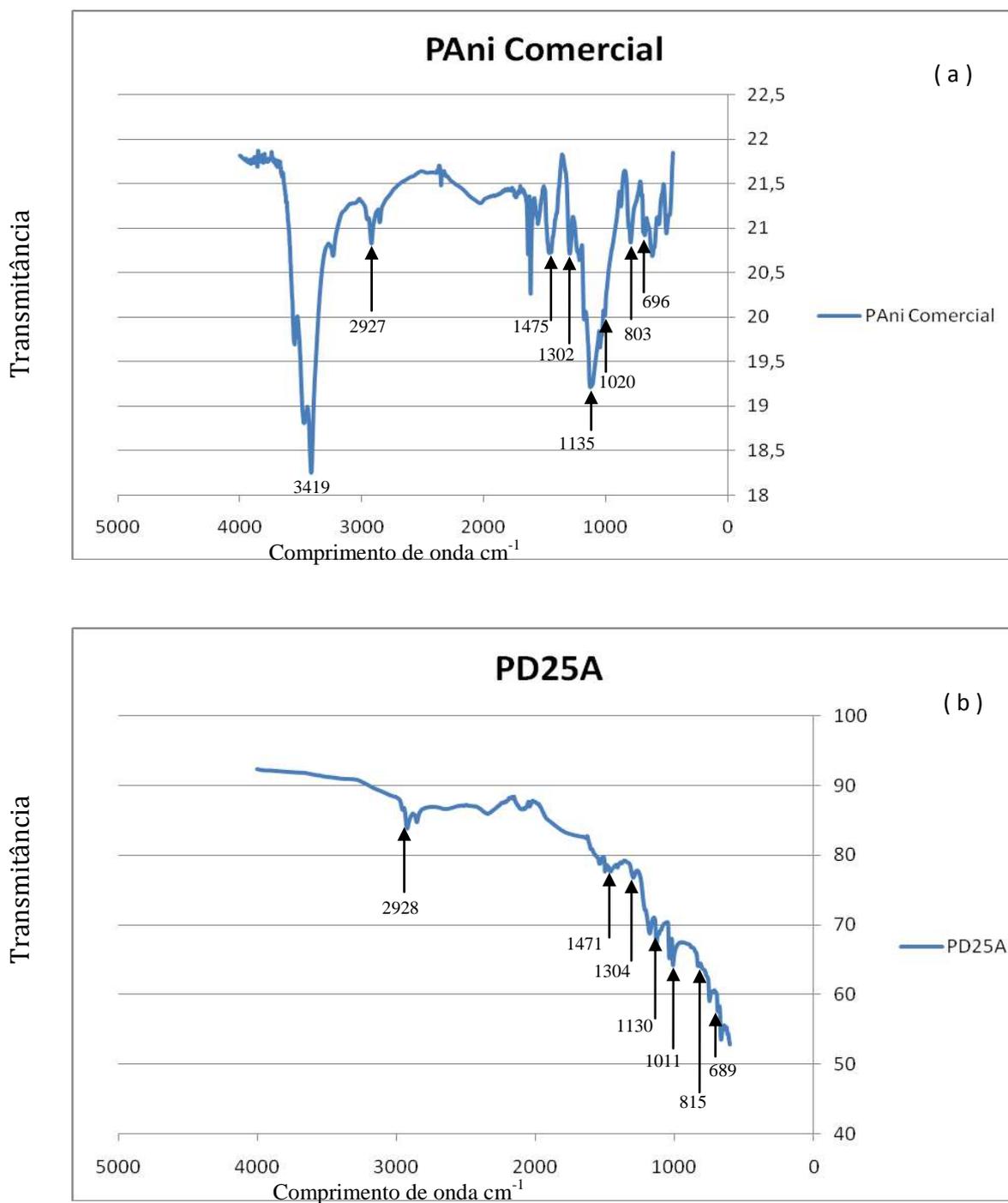


Figura 5.4: Espectros de FTIR : (a) PANI comercial e (b) PD25A

Pela análise dos espectros de FTIR, verificou-se a presença de bandas características na mesma região, confirmando a similaridade na composição química da PANI Comercial com a PANI sintetizada PD25A. Pela Tabela 5.2 é possível identificar os principais grupamentos funcionais da polianilina que foram destacados nos espectros.

Tabela 5.2: Comprimentos de Ondas Característicos da PANI-DBSA

Grupamentos Funcionais	PANI-DBSA (cm^{-1})
C-H	801
C=H(anéis benzenóides)	1007
C-N	1297
C=C(anéis benzenóides)	1461
C-H (-CH ₂)	2922
O-H	3444

Fonte: Elaboração própria adaptado de Martin *et al*, 2006.

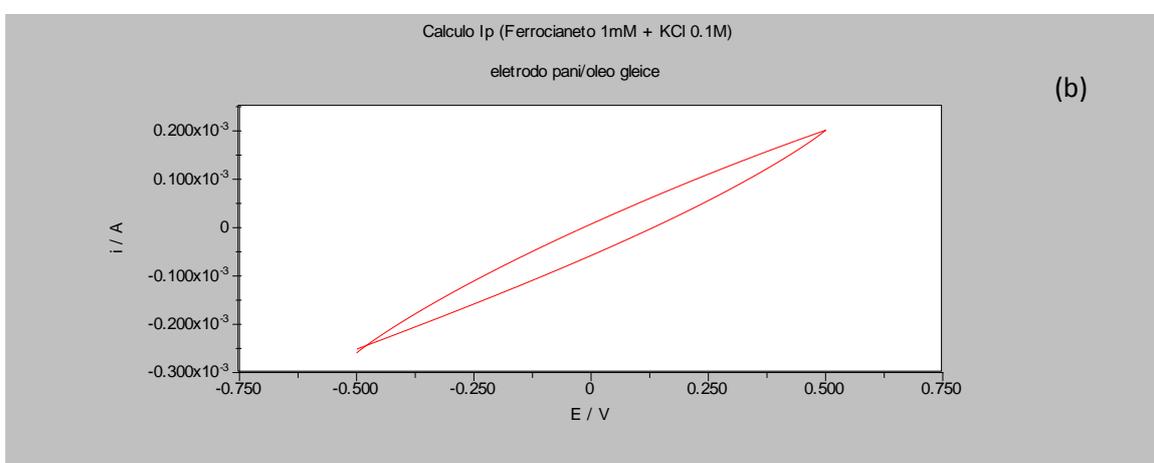
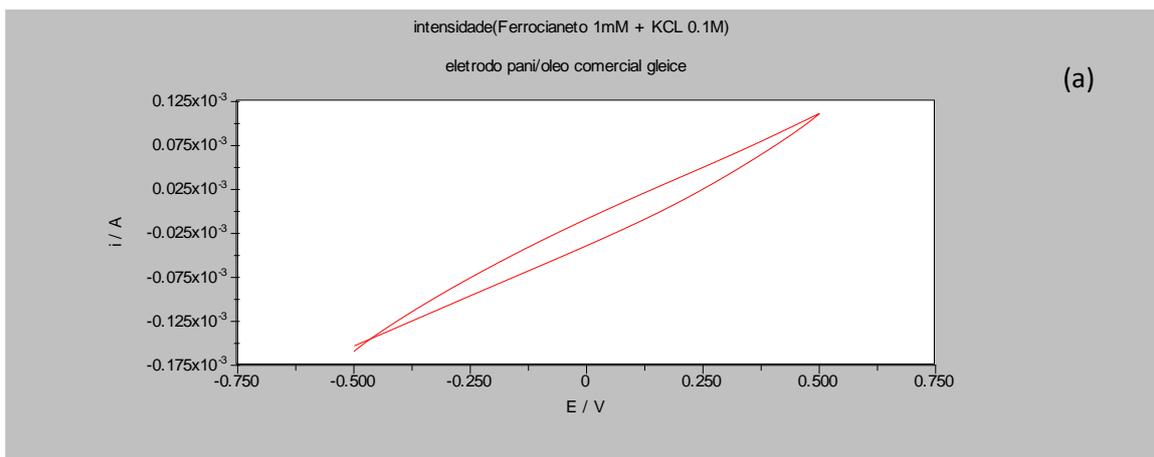
Pode ser observado que a intensidade das bandas relativa à PANI sintetizada foi bem maior que a PANI comercial indicando a necessidade de proceder a uma etapa de purificação da PD25A.

5.5 Voltametria Cíclica

Escolhida a melhor polianilina sintetizada, foi iniciado o preparo do eletrodo e realizados estudos preliminares de voltametria cíclica.

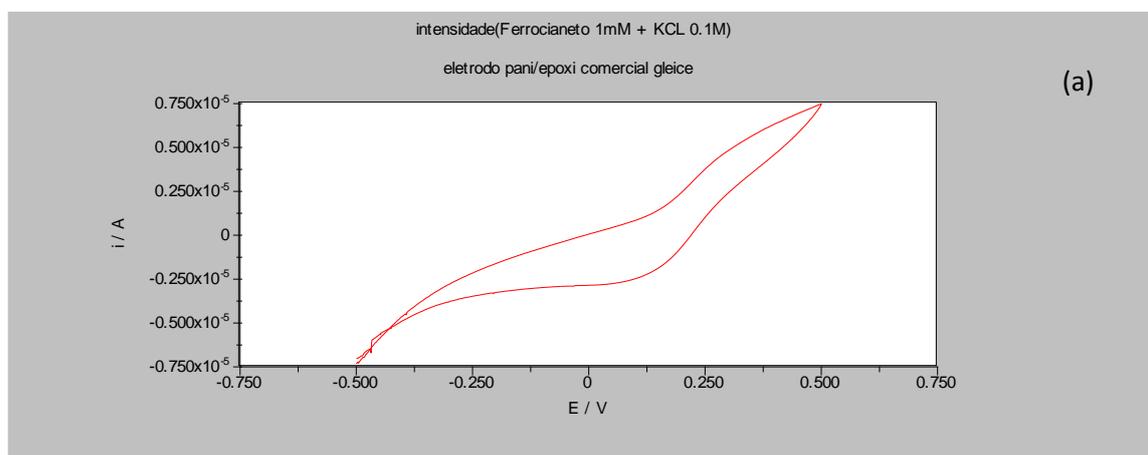
Durante esta etapa foram construídos dois eletrodos, sendo um deles à base de PANI com óleo mineral e outro à base PANI com resina epóxi para a posterior verificação do seu desempenho como suporte para biossensor enzimático. Abaixo seguem os resultados das análises das intensidades experimentais com velocidade de varredura de 100 mV/s :

A Figura 5.5 (a) e (b) mostra os voltamogramas cíclicos obtidos para as amostras de PANI comercial PD25A com Óleo Mineral em solução de Ferrocianeto 1 mM e KCl 0,1 M.



Figuras 5.5(a) e (b) - Voltamogramas de Intensidade : (a) PANI Comercial/óleo em solução de Ferrocianeto 1mM + KCl 0,1M e (b) PD25A/óleo em solução de Ferrocianeto 1mM + KCl 0,1M

A Figura 5.6 (a) e (b) mostra os voltamogramas cíclicos obtidos para as amostras de PANI comercial PD25A com Resina Epoxi em solução de Ferrocianeto 1 mM e KCl 0,1 M.



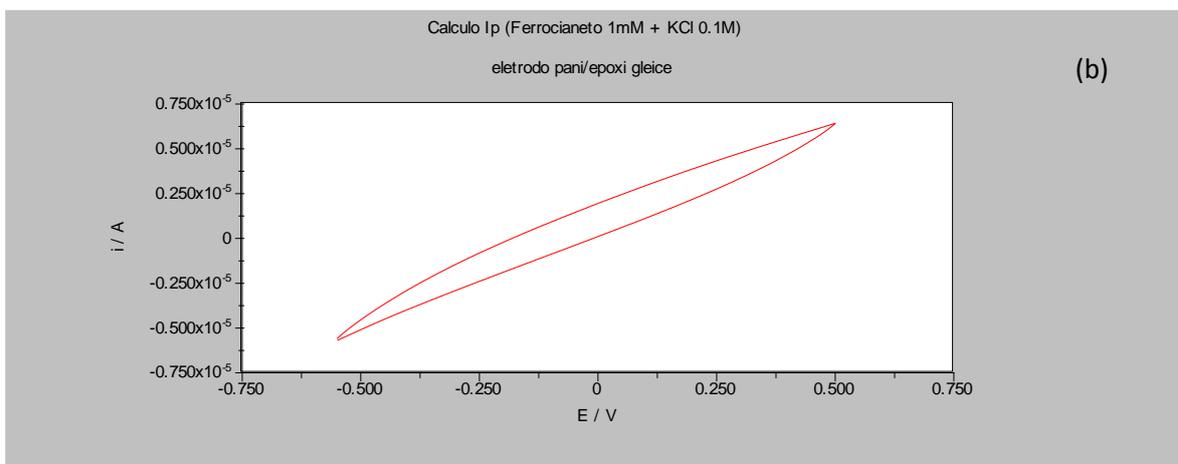


Figura 5.6 (a) e (b) - Voltamogramas de Intensidade : (a) PANI comercial/Epoxi solução de Ferrocianeto 1mM + KCl 0,1M e (b) PD25A/Epóxi solução de Ferrocianeto 1mM + KCl 0,1M

Os voltamogramas obtidos acima com a velocidade de 100 mV/s não apresentaram características de reversibilidade para PANI comercial valendo a mesma observação para a PANI PD25A, sendo assim foram necessários a realização de mais experimentos para testar as respostas em outras velocidades.

5.5.1 - Análise da Velocidade de Varredura dos Voltamogramas

Conforme verificado nos resultados anteriores, mesmo não observando as características de reversibilidade, foi constatado que o desempenho da PANI com a resina Epóxi apresentou melhores resultados de condutividade. Com isso foi realizado então uma análise da performance variando-se a velocidade de varredura afim de determinar a melhor condição de trabalho do eletrodo com a PANI Comercial.

As Figuras 5.7 (a),(b) e (c) mostram os voltamogramas relativos ao estudo da variação da velocidade de varredura realizados em solução de Ferrocianeto 1mM e KCl 1M.

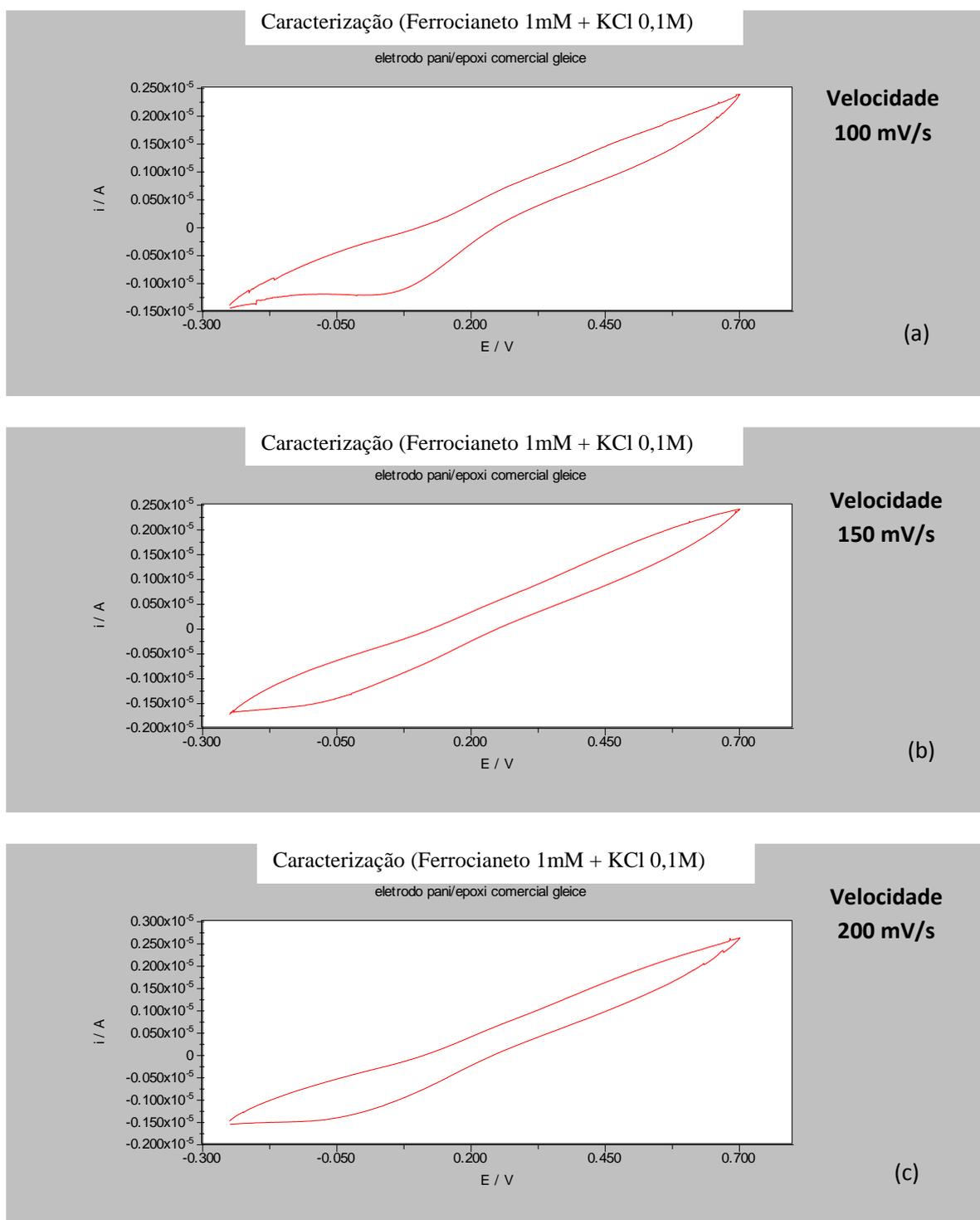


Figura 5.7 (a),(b) e (c) : Voltamograma velocidade PANI Comercial/Epóxi (a) 100mV/s , (b) 150mV/s e (c) 200mV/s.

A Figura 5.8 mostra a sobreposição das curvas de velocidade que foram apresentadas pelas Figuras 5.7 (a),(b) e (c).

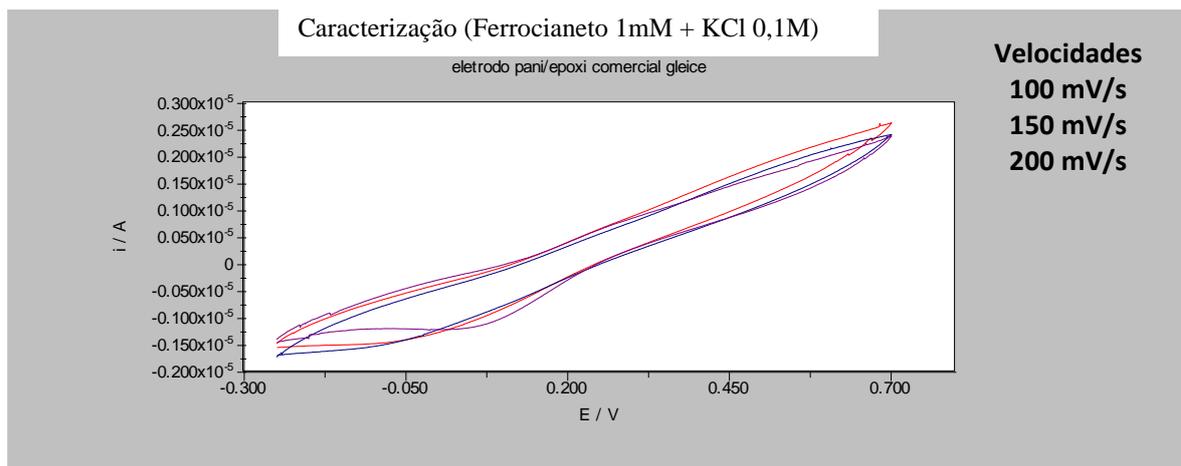


Figura 5.8: Voltamograma Velocidades PANI Comercial/Epóxi.

Verificando os resultados obtidos, foi possível observar que o aumento da velocidade de varredura não acarretou em melhoria no desempenho. Assim sendo, por não ter definição de picos anódicos e catódicos nestas velocidades, continuou-se a análise para velocidades inferiores a 100 mV/s.

A Figura 5.9 mostra os voltamogramas relativos ao estudo da variação da velocidade de varredura inferiores a 100 mV/s, realizados em solução de Ferrocianeto 1mM e KCl 0,1M.

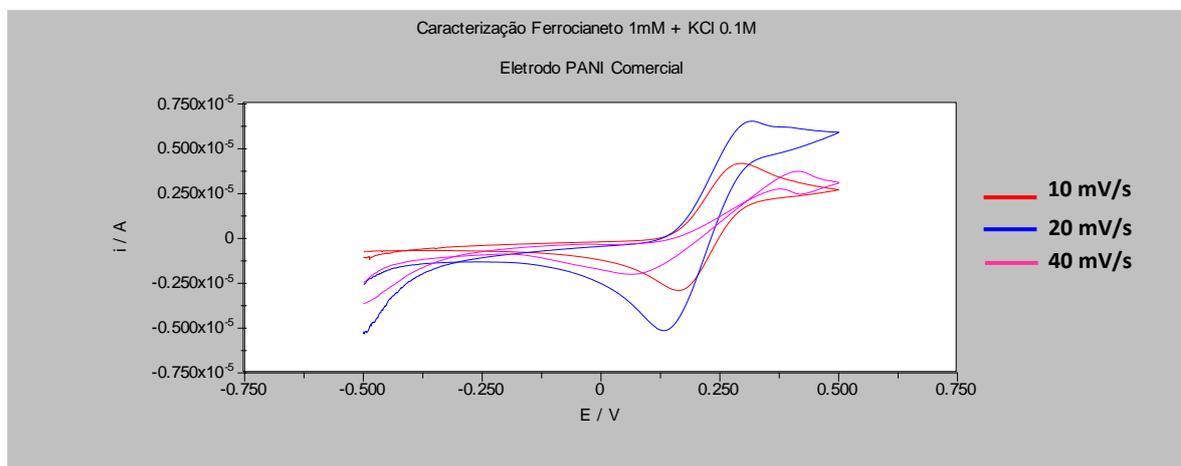
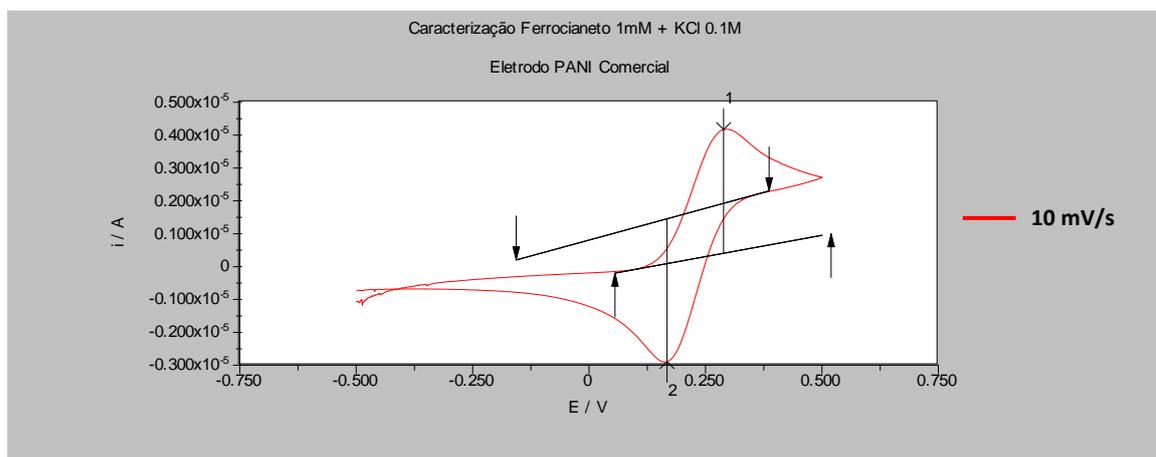


Figura 5.9: Voltamograma variação de velocidades PANI Comercial/Epóxi.

Analisando as respostas para as velocidades inferiores a 100 mV/s, foi possível observar a presença dos picos anódicos e catódicos. Os melhores resultados obtidos, foram sobrepostos conforme a figura 5.9, desta forma foi possível verificar que a melhor resposta foi para a velocidade de varredura de 10 mV/s, uma vez que existe uma aproximação

simétrica dos picos anódicos e catódicos, característico de sistemas reversíveis ou quase reversíveis.

A figura 5.10 mostra as tangentes e os dados obtidos para os cálculos experimentais para a PANI Comercial com velocidade de varredura de 10 mV/s.



No.	Posição	Altura	Area (C)	Derivada	Ep-Ep/2 (/V)
01	0.289	3.764e-6	8.532e-5	5.432e-5	0.073
02	0.168	-4.349e-6	1.067e-4	6.660e-5	-0.070

Figura 5.10: Voltamograma da PANI Comercial/Epóxi, com velocidade de varredura de 10mV/s explicitando a aplicação das retas tangentes para a obtenção de dados.

A investigação da velocidade ideal de varredura foi conduzida com a PANI Comercial pois os resultados com a PD25A não foram satisfatórios. Comparando os resultados obtidos em 23/09/11 com os resultados obtidos em 04/11/11 com os mesmos eletrodos e com os parâmetros de solução e velocidade de varredura, Ferrocianeto 1mM e KCl 0,1M e velocidade de varredura inicial de 100 mV/s, não foi observado a reprodução dos resultados conforme pode ser verificado nas figuras 5.11(a) e (b) e 5.12(a) e (b).

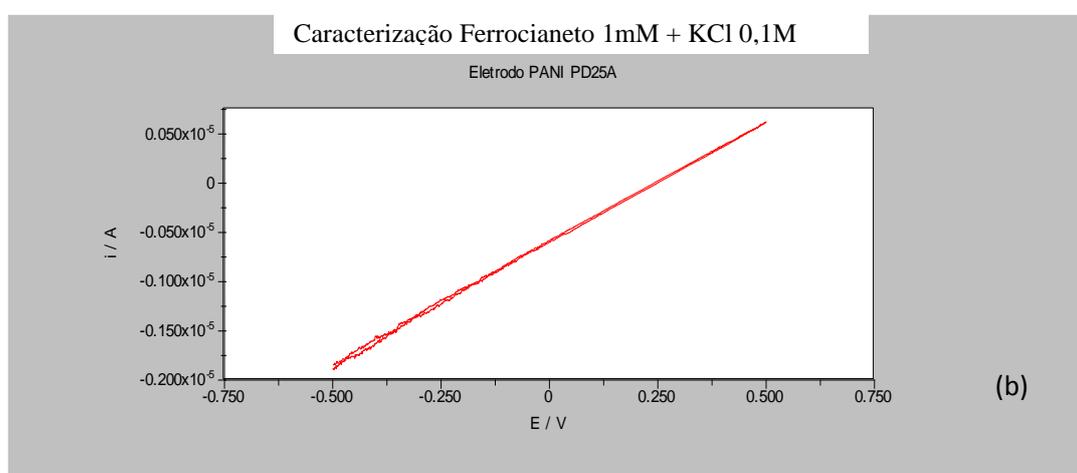
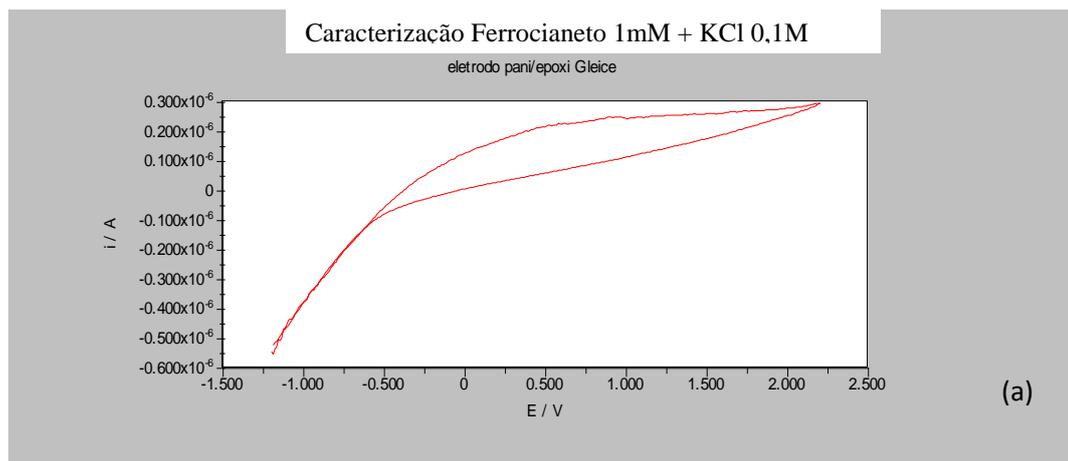
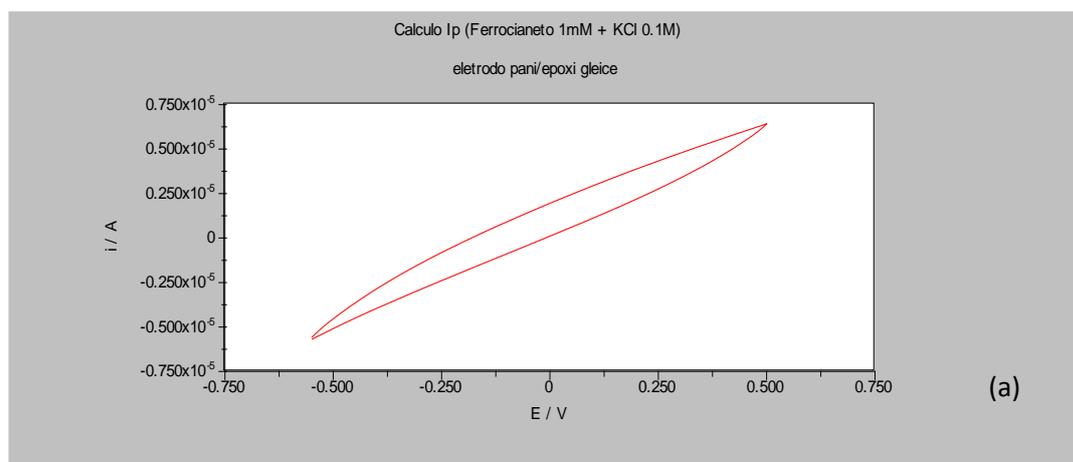


Figura 5.11: (a) Voltamograma da PANI PD25A/Epóxi, com velocidade de varredura de 100 mV/s, do dia 23/09 (b) Voltamograma da PANI PD25A/Epóxi, com velocidade de varredura de 100 mV/s, do dia 04/11.



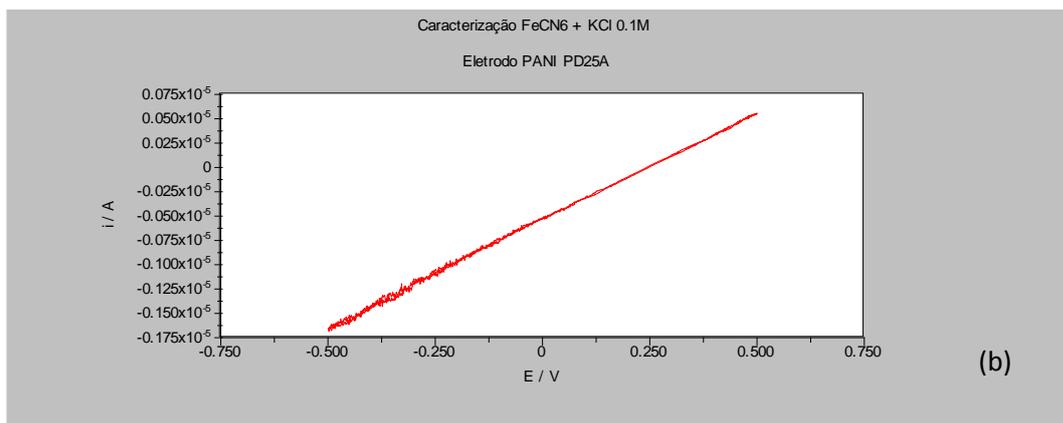


Figura 5.12: (a) Voltamograma da PANI PD25A/Epóxi, com velocidade de varredura de 100 mV/s, do dia 23/09 em solução de Ferrocianeto 1mM + KCl 0,1M (b) Voltamograma da PANI PD25A/Epóxi, com velocidade de varredura de 100 mV/s, do dia 04/11 em solução de Ferrocianeto 1mM + KCl 0,1M .

Analisando os resultados obtidos, pode-se concluir a instabilidade nas propriedades condutoras da PANI Comercial e da PD25A devido a uma provável degradação da molécula sintetizada. Esta perda de condutividade foi constatada fazendo uma nova medida utilizando as mesmas técnicas e o mesmo equipamento conforme descrito no item 4.3.1 , no capítulo de materiais e métodos. Os novos valores de condutividade foram obtidos para a PANI Comercial e para a PANI PD25A conforme mostrado na tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Variação da condutividade média da PANI Comercial e Sintetizada (PD25A) no período de 23/09 à 11/11/2010.

	Condutividade Média	Condutividade Média
Amostras	23/Set/2010	11/Nov /2010
PANI Comercial	0,011802 S/cm	0,006435 S/cm
PD25A	0,012782 S/cm	0,003611 S/cm

Os resultados exibidos na tabela 5.3 apontam para uma redução considerável nos valores de condutividade. A PANI comercial reduziu 45,4 % do valor da condutividade em um período de 49 dias e a PANI sintetizada reduziu 71,7% no mesmo período.

A investigação da influência do pH na condutividade do eletrodo com a PANI PD25A, em solução de KCl (pH=3) obteve a melhor resposta, verificou-se também que para soluções de H_2SO_4 (pH=1) e KCl + $FeCN_6$ (pH=6) não

houve nenhum ganho, conforme mostrado na Figura 5.13.

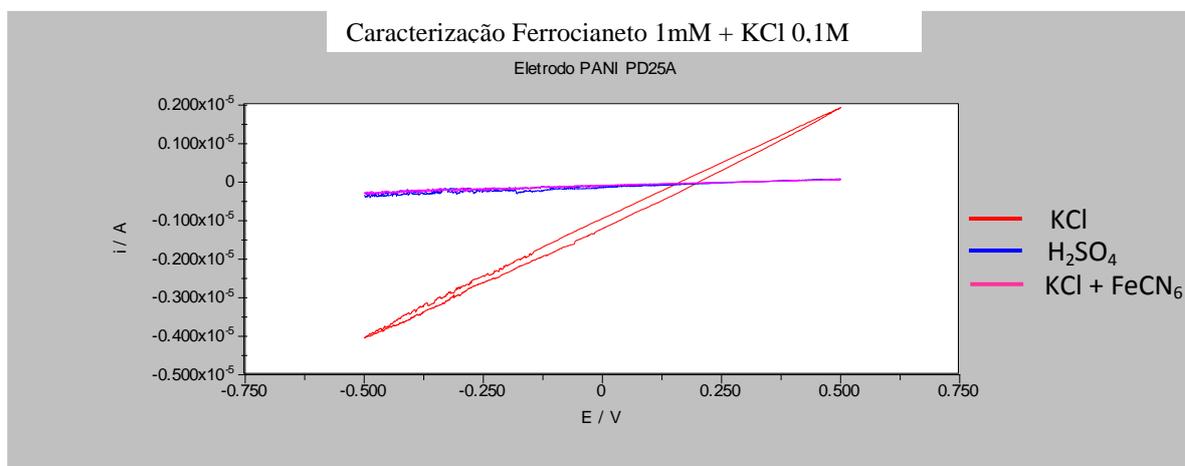


Figura 5.13: Voltamograma da PANI PD25A/Epóxi, com velocidade de varredura de 100 mV/s, em diferentes soluções eletrolíticas.

5.5.2 – Cálculo das Intensidades Teórica e Experimental

Para comprovar o bom funcionamento dos eletrodos, foi calculado o desvio entre a intensidade obtido experimentalmente e a intensidade teórica calculada da equação (1) de Randles-Csevcik:

$$I_p = 2,687 \times 10^5 \times n \times A \times D^{1/2} \times C \times v^{1/2} \quad \text{eq.(1)}$$

Onde: $n = 1$; $A = 0,01766 \text{ cm}^2$; $D = 6,819 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $C = 1 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$; $v = 10 \text{ mV/s}$

$$I_{p\text{Teórico}} = 1,239902 \times 10^{-6} \text{ A} = 1,24 \mu\text{A}$$

A Tabela 5.4 apresenta os valores experimentais calculados para intensidades de correntes anódicas e catódicas dos ciclos voltamétricos obtidos, de intensidade de corrente teórica calculado pela equação 5.1, bem como dos respectivos desvios anódicos e catódicos. Determinou-se ainda o intervalo das voltagens medidas entre os picos Catódicos e Anódicos (ΔE_p).

Tabela 5.4: Intensidade Experimental

Eletrodo	Solução	ΔE_p	I_p^a	I_p^c	I_p^a/I_p^c	I_p Teor
PANI/Epóxi	$K_3Fe(CN)_6 + KCl$	0,121V	3,76 μA	-4,34 μA	0,87	1,24 μA

Fonte: Adaptado de notas de aula de caracterização de eletrodos / LADEQ-UFRJ

Os resultados obtidos com as análises não ratificaram a condição de reversibilidade dos eletrodos testados. Tanto a PANI comercial como a PD25A obtiveram um ΔE_p fora da faixa de reversibilidade, porém a relação de I_p^a/I_p^c não ficou distante de 1 e a igualdade entre os módulos das correntes de pico anódico e catódico não foi observado. Porém estes resultados preliminares apontam para a condição de sistema quase reversível e não podem ser considerados conclusivos. É necessário uma investigação mais abrangente tanto na composição da pasta de PANI utilizada como na velocidade de varredura aplicada pois estes fatores influenciam diretamente nas respostas visto que a condutividade da pasta com a PANI sintetizada apresentou queda acentuada ao longo do tempo.

CAPITULO VI

6. Conclusão

Os resultados obtidos mostraram que a polianilina sintetizada no laboratório com DBSA inicialmente obteve melhores resultados de condutividade. Foi verificado também que a dopagem com ácido inorgânico (HCl) ficou abaixo da expectativa, tanto no aspecto de rendimento, quanto no aspecto de condutividade. A temperatura reacional à zero graus Celsius não acarretou em melhorias nas características da PANI, assim sendo, é mais apropriado conduzir a reação à temperatura ambiente minimizando os custos da síntese.

Comparando a PANI sintetizada com DBSA (PD25A) com a PANI comercial através das curvas do difratograma de Raios X, pode-se observar que as curvas possuem uma curvatura similar. Porém a amostra sintetizada em laboratório apresentou alguns interferentes. Isto pode ter sido acarretado devido à contaminação durante o processo de recuperação e separação da PANI no sistema de filtração.

Através da análise de FTIR, mais uma vez comparou-se a PANI sintetizada com DBSA (PD25A) com a PANI comercial, e foi possível identificar as bandas de absorção dos grupamentos funcionais característicos da polianilina base esmeraldina.

Já na análise de TGA a PANI sintetizada apresentou uma temperatura maior de degradação, 277°C contra 271°C da PANI Comercial, porém a perda de material da PD25A foi consideravelmente maior 86% contra 54% da comercial.

Nas análises para determinação da intensidade da corrente elétrica, foram utilizados óleo mineral e resina epóxi no preparo da pasta suporte do eletrodo. Testes de voltametria cíclica foram realizados, onde foi observado que os eletrodos com resina epóxi obtiveram respostas de condutividade superiores. Desta forma, somente foram utilizados os resultados da PANI Comercial com resina epoxi para o cálculo da intensidade da corrente experimental.

No geral, a condutividade da amostra sintetizada no laboratório foi satisfatória, e apresentou características similares a PANI Comercial, confirmando que é possível sintetizar a PANI em laboratório para a construção de Biossensores, pois os resultados indicam que ela pode ser um bom suporte condutor para imobilização de enzimas.

Analisando os resultados obtidos, pode-se concluir a instabilidade nas propriedades condutoras da PANI Comercial e da PD25A devido a uma provável degradação da molécula sintetizada. Porém foi observado durante as análises que a PANI PD25A é mais instável que a PANI Comercial, provavelmente na síntese da PANI Comercial deve haver alguma particularidade não mencionada na literatura que sugere a presença de agentes estabilizantes na molécula.

Os resultados obtidos pelos voltamogramas não foram satisfatórios no aspecto de reversibilidade, de modo que sistema (eletrodo + Solução) apresentou o comportamento quase reversível para a PANI Comercial. Isto indica que nas velocidades de varredura aplicadas pode ter ocorrido a degradação do material, conferindo instabilidade ao eletrodo, tanto para a PANI comercial quanto para a PANI sintetizada (PD25A). Porém estes resultados preliminares não são conclusivos, cabendo ainda uma melhor investigação, visto que o suporte foi testado sem a aplicação da enzima.

Até o momento, vale os esforços para sintetizar a PANI em laboratório visto que apresenta características similares a PANI Comercial. Porém é cedo para concluir este estudo, pois devemos levar em consideração que embora similares, durante a aplicação de interesse, podem ocorrer interações vantajosas da PANI sintetizada com a enzima melhorando sua performance.

CAPITULO VII

7. Sugestões

Com base na literatura, foi verificado que é possível obter melhores resultados de condutividade quando a pasta de polianilina na sua forma condutora é combinada com grafite no preparo do eletrodo para a construção de biossensores.

Desta forma sugere-se uma investigação do comportamento dos biossensores utilizando a PANI Comercial/ PANI (PD25A) /resina epóxi com as enzimas, e das mesmas amostras com grafite, de maneira a verificar as interações da enzima de interesse com os suportes e assim confirmar se é mais vantajoso sintetizar ou utilizar a polianilina comercial.

Vale também investigar a possível adição de elementos estabilizadores na síntese da PANI, visto que suas propriedades condutoras apresentaram variações mais acentuadas no período e estabelecer um modelo de decaimento apropriado.

CAPITULO VIII

8.Referências Bibliográficas;

Aleixo, Luiz Manoel – Apostila Voltametria: conceitos e técnicas. Universidade Estadual de Campinas -2010.

Alves, William Ferreira – “Preparação E Caracterização De Blendas De Poliuretano Derivado Do Óleo De Mamona E Poli (O-Metoxianilina) E Sua Avaliação Como Sensor” UNESP– 2005.

Amado, Franco Dani Rico –“Produção E Caracterização De Membranas Catiônicas Para Eletrodiálise Com Polímeros Convencionais e Polianilina Dopada com Diferentes Ácidos Orgânicos.” UFRS - 2002.

Amaral, Thiago P., Barra, Guilherme M. O., Barcia, Fabio L., Soares, Bluma G.- “Estudo das Propriedades de Compósitos de Polianilina e Resina Epoxídica” IMA, UFRJ– 2001.

Barrocas, Paulo Rubens Guimarães; Vasconcellos, Ana Cláudia Santiago; Duque, Sheila da Silva ; Santos, Lísia Maria Gobbo; Couto, Silvana; Jacob; Lauria-Filgueiras, Ana Luzia; Moreira, Josino Costa – “Biossensores Para O Monitoramento Da Exposição A Poluentes Ambientais” IESC,UFRJ-2008.

Biscaro, Rogério S. et al . Estudo Reológico de Tintas de Poliuretano Contendo PANi-DBSA Aplicadas como Materiais Absorvedores de Microondas (8-12 GHz).**Polímeros**, São Carlos, v. 12, n. 4, Oct. 2002.

Canobre, S. C., Fonseca, C. P., Neves, S. –“Caracterização Estrutural e Termogravimétrica de Compósitos PANI” - UNIVERSIDADE SÃO FRANCISCO - 2006.

Da Silva, Jonatan Salles – “Biossensor Amperométrico a Base de Peroxidase em Matriz de Bastão de Grafite Comercial : Estudos Preliminares” EQ,UFRJ- fevereiro 2010.

De Souza, Paulo Henrique Oliveira - “Comportamento Elétrico da Blenda Polialcoolvinílico/Polianilina”- UNIFEI - Dezembro de 2004.

EMBRAPA, “Aplicações de Biossensores na Análise da Qualidade de Alimentos” - Novembro de 2008 – Consultado em Julho de 2010.

Filho, Julio de Mesquita – “Compósitos de Borracha Natural com Polianilina” UNESP – 2005.

Mataveli, Lidiane Raquel Verola – “Construção e Caracterização de um Minibiossensor para Determinação de Adrenalina em Amostras de Interesse Farmacêutico” Unifal/MG - 2007.

Rodrigues, Guilherme V.; Marchetto, Otávio - Apostila análises térmicas - UFSC-2010.

Vicentini, Denice Schulz –“Preparação e Caracterização de Blendas de Polianilina/Poliuretano Termoplástico Condutoras de Eletricidade”- UFSC- 2006.

Vilela, S. O.; Farias, E. D. ; Soto-Oviedo, M. A.; Albers, A. P. F. ; Faez, R – “Compósito condutor de polianilina/argila: obtenção e caracterização”- 2006.

Yamamoto, Suzy; Reis, Denny Perusso; Otta, Cláudia do Carmo; Rodrigues, Paula Cristina – “Síntese, caracterização química e análise da citotoxicidade da polianilina.” Universidade Tuiuti do Paraná – 2007.